THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Henri Paul POMMIER
Ingénieur I.P.S.O.I.
Licencié ès-Sciences

SYNTHESE DE SPIROPYRANNES BENZOTHIAZOLINIQUES SUBSTITUES PAR DES CHAINES GRASSES ET ETUDE THEORIQUE DES ESPECES IMPLIQUEES DANS UN CYCLE PHOTOCHROME

Soutenue le 13 Juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER — *Président*

A. CHALVET
M. NAUDET
R. GUGLIELMETTI — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0004

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Henri Paul POMMIER
Ingénieur I.P.S.O.I.
Licencié ès-Sciences

SYNTHESE DE SPIROPYRANNES BENZOTHIAZOLINIQUES SUBSTITUES PAR DES CHAINES GRASSES ET ETUDE THEORIQUE DES ESPECES IMPLIQUEES DANS UN CYCLE PHOTOCHROME

Soutenue le 13 Juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER — *Président*

A. CHALVET
M. NAUDET
R. GUGLIELMETTI — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R. SCIENTIFIQUE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie Théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M. L. FURNESTIN (Mme)	Giologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique.
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANE	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

A mes parents,

AVANT PROPOS

Les présents travaux ont été réalisés à l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle de Marseille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. METZGER, dans le cadre d'un contrat de recherche avec le Commissariat à l'Energie Atomique.

Que Monsieur le Professeur METZGER trouve, ici, l'expression de mes plus vifs remerciements pour les conseils et l'attention bienveillante qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie également Messieurs M. NAUDET, O. CHALVET et R. GUGLIELMETTI qui ont bien voulu participer au jury d'examen.

Je tiens encore à exprimer mes remerciements aux nombreux chercheurs de l'Université de Provence et plus particulièrement à Messieurs R. GUGLIELMETTI, M. RAJZMANN et G.POUZARD dont les conseils m'ont été précieux.

Enfin que tous, chercheurs et personnel de l'Institut, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur amicale collaboration.

---oOo---

- S O M M A I R E -

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

MISE AU POINT 2

DEUXIEME PARTIE :

SYNTHESE DE SPIROPYRANNES BENZOTHIAZOLINIQUES SUBSTITUES PAR DE LONGUES CHAINES GRASSES .. 25

Introduction 26

Description 31

1°- Synthèse des benzothiazoles 31

2°- Réactions de quaternisation 36

3°- Synthèse des aldéhydes salicyliques 38

4°- Synthèse spiropyrannique 41

Résultats Expérimentaux 43

1° - Etudes de quaternisation 43

2°- Substrats préparés 47

Méthodes Expérimentales 50

Techniques de Séparation, de Purification et d'identification 57

Caractéristiques analytiques 62

1°- Caractéristiques physiques 62

2°- Spectrophotométrie Infra-Rouge 66

3°- Spectrophotométrie Ultra-Violette 75

4°- Résonance Magnétique Nucléaire 79

Cinétiques de Décoloration Thermique 87

Conclusion 93

TROISIEME PARTIE :

ETUDE THEORIQUE DES ESPECES IMPLIQUEES DANS UN CYCLE PHOTOCHROME 96

Introduction 97

Etude des Formes Fermées 98

Etude des Formes Ouvertes 107

Conclusion 137

CONCLUSION 140

INTRODUCTION

En 1881, PHIPSON (1) observa que la coloration d'un portail peint avec une peinture à base de lithopone variait en fonction de l'intensité de la lumière.

Le phénomène, appelé photochromisme, a fait l'objet, depuis cette époque, de nombreux travaux. Une grande variété de composés se sont révélés présenter des propriétés analogues. Dans une première partie, purement bibliographique, nous ferons rapidement le point sur les principaux résultats des recherches dans ce domaine.

Les applications potentielles de ces composés sont très variées. et d'un intérêt incontestable. Elles sont parfois soumises à des problèmes de conditionnement complexes. C'est pour répondre à des impératifs de cet ordre qu'il nous a été demandé de synthétiser des spiropyrannes benzothiazoliniques substitués par trois longues chaînes grasses. La description de ce travail fera l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

Les mécanismes et la nature des espèces impliquées dans un cycle photochrome sont mal connus. Nous tenterons, dans une troisième partie, une approche théorique de ces problèmes, apportant ainsi notre contribution à une meilleure connaissance de ce phénomène.

Enfin, en conclusion, nous évoquerons quelques unes des applications les plus prometteuses de ces composés.

(1) T.L. PHIPSON Chem. News 1881, 43. 283

- Première Partie -

-MISE AU POINT-

MISE AU POINT

Le photochromisme est un cas particulier des réactions photochimiques. Il caractérise les substances qui, sous l'action de la lumière, sont soumises à des changements de couleur réversibles.

Ce terme doit être distingué du thermochromisme qui caractérise les substances subissant une modification réversible de couleur produite par une élévation de température. Il existe des composés qui présentent simultanément les deux phénomènes. Cependant un composé thermochrome n'est pas obligatoirement photochrome et réciproquement.

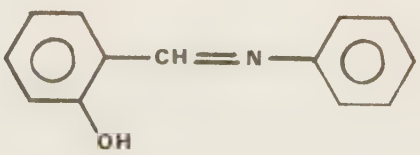
On connaît actuellement plusieurs types de substances photochromes aussi bien organiques que minérales.

Parmi les minéraux, on peut citer :

- le dioxyde de titane contenant des impuretés telles que Fe_2O_3
- des sels alcalino-terreux comme les titanates de strontium, de baryum ou de calcium, contenant des impuretés actives Mn^{2+} ou Bi^{2+}
- certains composés mercureux ou mercuriques tels que Hg (Cl) CNS ou HgI_2, 2 HgS
- le sulfure de zinc et certains de ses dérivés tels que le lithopone*
- des halogénures de cuivre tels que Cu_2Cl_2 et Cu_2Br_2

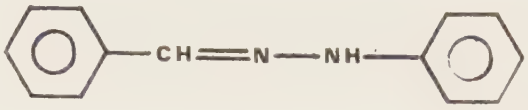
Parmi les substances organiques :

a/ les anils

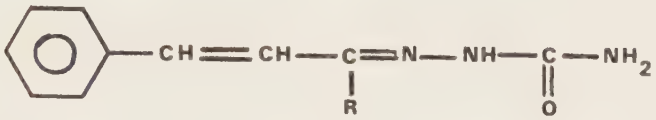


* le lithopone, pigment blanc solide constitué de sulfate de Ba et de sulfure de zinc.

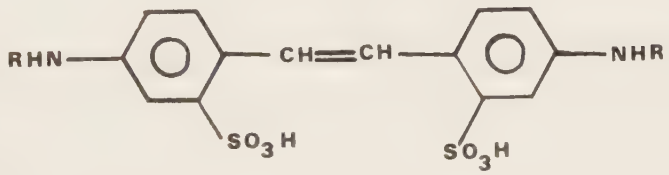
b/ des hydrazones comme la phénylhydrazone du benzaldéhyde



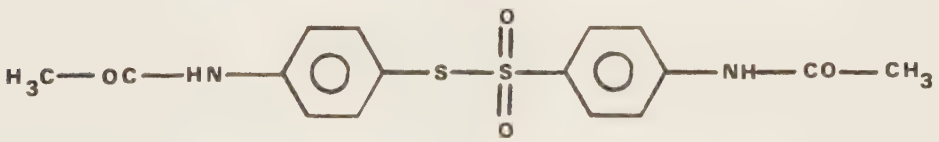
c/ des semicarbazones



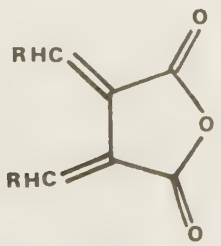
d/ des dérivés du stilbène



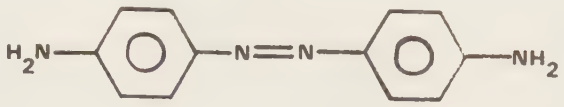
e/ des thiolsulfonates tels que le p-thiolsulfonate d'acétanilide



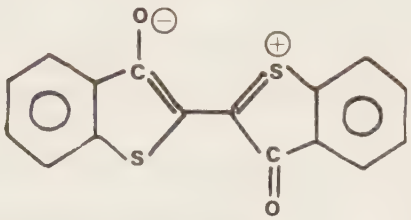
f/ des fulgides (anhydrides succiniques substitués)



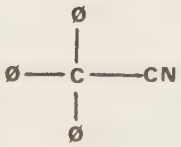
g/ des composés azo aromatiques tels que le p-amino azobenzène



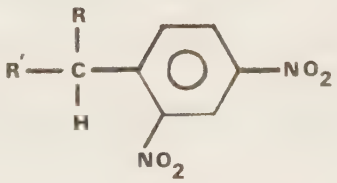
h/ des colorants du type thioindigo



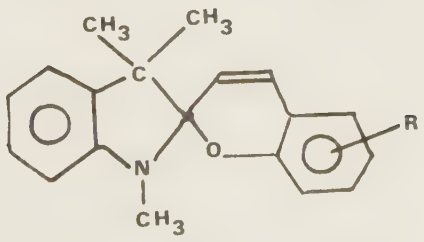
i/ des dérivés du triphénylméthane tels que ses cyanures, carbinols et sulfites



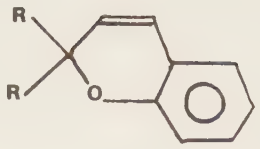
j/ des dérivés du type o-nitrobenzyl pyridines



k/ les spiropyrannes



1/ les chromènes



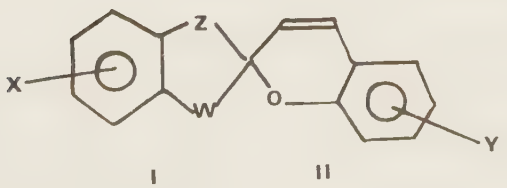
Parmi les mécanismes impliqués, on peut invoquer des processus d'oxydo réduction, surtout valables dans le cas des minéraux. Pour les composés organiques citons :

- l'isomérisation cis-trans (f, g, h)
- la tautomérisation (a, b)
- l'ionisation (i, j, k, l)
- la formation de radicaux libres.

En fait, pour un certain nombre de photochromes, le mécanisme demeure douteux ou inconnu. Récemment d'importantes mises au point et revues sont parues sur le photochromisme, traitant largement de ces aspects que nous ne pouvons qu'évoquer ici (1 à 9, 12).

Nous ne développerons que le cas des spiropyrannes qui constituent la classe de composés objet de notre travail.

La structure générale des spiropyrannes est la suivante :



I II

La partie I est appelée hétérocyclique. Elle est en effet le plus souvent constituée par un hétérocycle, en général du type condensé : cycle à 5 ou à 6 atomes, accolé à un noyau benzénique.

Z = $C(CH_3)_2$	W = N	indole
Z = S	W = N	benzothiazole
Z = O	W = N	benzoxazole
Z = N	W = N	benzimidazole
Z = Se	W = N	benzosélénazole
Z = CH=CH	W = N	quinoléine
Z = CH=CH	W = O	benzopyrannes

On dénombre également quelques hétérocycles dans lesquels l'hétéro-atome n'est pas directement lié au carbone spirannique :

La partie II est toujours un benzo-2,3 pyranne qui peut être diversement substitué.

Le photochromisme de ces composés peut très facilement être observé. Les solutions de spiropyrannes sont le plus souvent incolores. Leur irradiation par de la lumière ultraviolette entraîne l'apparition d'une coloration généralement intense. Celle-ci disparaît lorsque la solution est maintenue à l'obscurité.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux chercheurs se sont intéressés au photochromisme des spiropyrannes. Quelques laboratoires universitaires ont apporté leur contribution par d'importants travaux. Citons : Y. HIRSHBERG, E. FISCHER et coll. à l'Institut Weizmann Jérusalem, P. DOUZOU et C. BALNY à l'Institut de Biologie Physico Chimique Paris, O. CHAUDE à l'Université de Paris, J. METZGER, R. GUGLIELMETTI et coll. à l'Université de Provence Marseille, R.S. BECKER à l'Université de Houston.

Mais la plus grande partie de la recherche a été supportée par des laboratoires industriels. Des brevets ont été pris par des sociétés telles que la National Cash Register Co, la Polaroid Co, l'American Cyanamid Co, la Telefunken Ag, l'Eastman Kodak Co, la Kalle Ag, la Cie de Saint-Gobain, etc...

Le mécanisme responsable de la photochromie de ces composés est complexe et certains aspects n'en sont pas encore totalement élucidés.

Nous nous proposons néanmoins de donner dans la suite de ce chapitre un aperçu très schématique des principaux résultats publiés à ce jour.

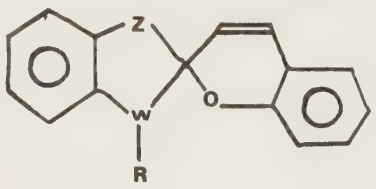
Les spiropyrannes ne sont généralement pas photochromes à l'état solide mais seulement en solution. Ce terme doit être pris au sens le plus large, c'est-à-dire que l'on observe le phénomène aussi bien dans des solvants polaires ou apolaires, protiques ou aprotiques, qu'en milieu visqueux sous forme de gels ou de matrices plastiques ou vitreuses.

Certains spiropyrannes ne présentent aucun photochromisme dans les conditions expérimentales ordinaires. Ceci peut être dû à une vitesse de décoloration spontanée très élevée ou à un rendement quantique de coloration très faible. On constate souvent que, pour ces produits, la photochromie apparaît à basse température et sous forte irradiation (9, 13, 14).

Ces observations ont rapidement permis de mettre en évidence les principaux facteurs qui influent sur les propriétés photochromes d'un composé spiropyrannique. Ils peuvent être indépendants de sa structure propre, notamment la nature des radiations exitatrices, la température, la nature du solvant ou y être directement liés comme la nature de l'hétérocycle ou le choix des substituants. Les grandeurs caractéristiques des photochromes sont bien entendu celles caractérisant l'équilibre "forme incolore" - "forme colorée", les cinétiques de coloration et de décoloration ainsi que les rendements quantiques correspondants.

Structure des formes impliquées dans l'équilibre photochimique

La structure exacte des spiropyrannes est connue sans ambiguité. La possibilité d'isoler ces composés à l'état pur a permis d'utiliser tous les moyens d'analyse modernes et, par là, de lui attribuer une structure non controversée. Elle est explicitée par le schéma suivant :



I II

On remarque que le carbone central est hybridé en sp^3. Les parties I et II se trouvent donc dans deux plans perpendiculaires sans conjuguaison possible entre les deux systèmes électroniques .

L'impossibilité de conserver les formes colorées à l'état pur en solution est l'obstacle principal à une identification précise de leur structure (9, 26, 27).

On a cependant pu reconnaître de façon certaine l'ouverture de la liaison carbone spirannique-oxygène. La méthode utilise la résonance magnétique nucléaire appliquée aux spiropyrannes indoléniques. Ces composés présentent des spectres comportant deux pics à 1,19 et 1,30 ppm attribuables au groupement gemdiméthyle. Les déplacements chimiques des deux méthyles sont différents car leur voisinage est différent. Lorsqu'on irradie de tels composés en U.V., on observe la coalescence de ces deux signaux. Ceci est attribué à un équilibre rapide d'ouverture-fermeture de la liaison C_2-O (18 à 22).

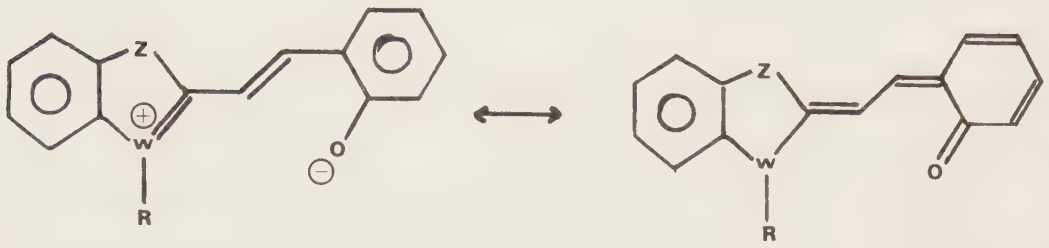
Cependant la concentration en forme ouverte obtenue n'est pas suffisante pour observer le spectre de résonance magnétique nucléaire de cette forme.

L'ouverture peut, *a priori*, se produire de façon homolytique ou hétérolytique. L'addition d'oxygène, d'hydrogène ou d'hydroquinone n'affectant pas le phénomène, la première proposition se trouvait exclue (68, 69). Les études de résonance paramagnétique électronique ont conduit à la même conclusion (23, 24, 25).

L'ouverture hétérolytique reconnue, l'analogie de la forme obtenue avec celles des mérocyanines a très tôt été proposée (70, 71). La forte absorption dans le visible correspond effectivement bien à une structure de colorant.

Il a paru logique de considérer que les formes ouvertes devaient être planes, cette planéité permettant l'extension de conjuguaison entre les deux parties de la molécule et entraînant ainsi le déplacement des bandes d'absorption dans le visible (13, 14, 19, 21, 41).

Ainsi ces formes sont le plus souvent représentées par les formules mésomères suivantes :



Sensibilité thermique

Beaucoup de spiropyrannes photochromes sont également thermochromes (5, 15, 16, 17). Il est maintenant bien établi que les formes colorées obtenues thermiquement et photochimiquement sont identiques (9, 13). Les formes ouvertes de spiropyrannes sont très sensibles à la température et la décoloration thermique des photochromes est l'un des phénomènes les plus étudiés.

Sensibilité spectrale

Les spiropyrannes sont sensibles aux radiations ultraviolettes dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 250 et 400 nm. L'effet de rayonnements plus énergétiques, rayons X ou γ a été très peu étudié (31). Nous n'en parlerons pas.

Les photomérocyanines sont décolorées par la lumière visible. Généralement, les fréquences correspondant aux longueurs d'ondes d'absorption dans le visible de ces formes sont les plus efficaces. Cependant ces composés sont également sensibles aux radiations ultraviolettes, et pour certains d'entre eux, à ces fréquences, la vitesse de décoloration l'emporte sur celle de la coloration (9).

L'action de lasers infra-rouges est utilisée à des fins de décoloration dans certaines applications, mais le procédé réellement impliqué, photochimique ou thermique, n'a pas été définitivement reconnu.

Etudes cinétiques

Les vitesses de coloration des spiropyrannes sous ultraviolet sont très rapides. Il en est de même pour les vitesses de décoloration des formes ouvertes par la lumière visible. Il est techniquement difficile de les appréhender et leur connaissance n'est vraiement utile que pour certaines applications particulières. Plus importants sont les rendements quantiques correspondants dont nous parlerons plus loin dans ce chapitre.

Par contre, les études cinétiques de décoloration thermique des formes ouvertes ont permis de mettre à jour un certain nombre de particularités des photochromes et les constantes de vitesse qui en résultent sont les caractéristiques les plus importantes de ce type de composés.

Deux types d'études spectrophotométriques sont couramment utilisées. Toutes deux font appel au même principe de mesure : un échantillon de spiropyranne en solution est soumis à un rayonnement ultraviolet, après suppression de l'irradiation, la décoloration est suivie par mesure de l'évolution de l'intensité d'absorption à une fréquence donnée dans le spectre visible. Elles se différencient par les durées relatives d'étude.

Cinétiques "lentes"

L'étude ne tient pas compte des premiers instants suivant la coupure de l'irradiation. La décoloration est suivie sur des périodes allant de quelques secondes à plusieurs jours.

Dans ces conditions et lorsque les concentrations utilisées sont suffisamment faibles pour que la loi de BEER-LAMBERT soit vérifiée, les cinétiques observées sont généralement du premier ordre par rapport au substrat (38, 39, 9, 14, 37).

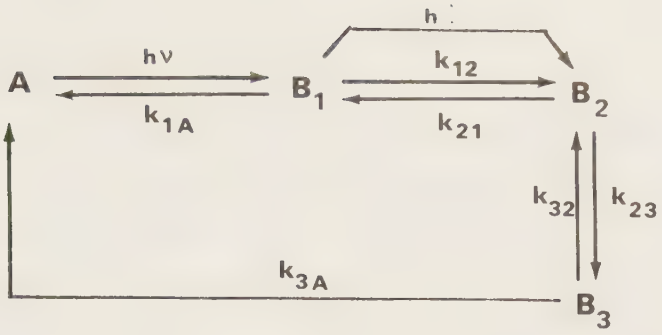
La connaissance des caractéristiques cinétiques à diverses températures permet d'atteindre les énergies libres d'activation. On trouve ainsi que ces grandeurs relatives à la décoloration se situent entre 20 et 30 Kcal/mole.

Les formes ouvertes ne seraient que de 1 à 3 Kcal/mole moins stables que les formes fermées correspondantes dans les solvants polaires et de 5 à 8 Kcal/mole dans les solvants apolaires (21, 40, 51).

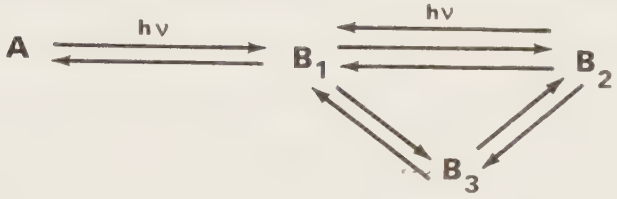
Cinétiques "rapides"

Les techniques de photolyse éclair permettent de mesurer les cinétiques de décoloration dans des temps très inférieurs à la seconde après interruption de l'irradiation. Dans ces conditions, les observations réalisées montrent que le phénomène ne suit pas une loi du premier ordre, mais devient très complexe. De nombreux travaux sur ce point ont permis de proposer une explication maintenant confirmée (10, 40, 41, 42, 32, 43). Lors de l'irradiation, on a formation de plusieurs formes colorées qui s'équilibrent ensuite thermiquement de façon rapide pour donner une forme colorée plus stable. C'est la décoloration de cette espèce que l'on observe dans les études cinétiques "lentes". Les études en basse température dans les milieux visqueux confirment parfaitement la thèse de plusieurs formes colorées. Une expérience illustre bien ce phénomène (42).

Deux échantillons d'une même solution de spiropyranne sont soumis aux traitements suivants. L'un est refroidi à très basse température et irradié. L'autre est irradié à température ambiante puis refroidi à la même température que le précédent. On observe que les spectres visibles des deux échantillons sont différents. Lors du chauffage des deux solutions, le spectre de la première évolue jusqu'à devenir identique au spectre de la seconde qui, lui, ne varie pas. Par refroidissement ultérieur, ils restent identiques.



METRAS (43)



BERCOVICI (40)

Nous ne discuterons pas des différents schémas proposés. Retenons seulement qu'ils illustrent bien la complexité du phénomène de photochromisme.

Effets de solvants

La décoloration des spiropyrannes ouverts est profondément affectée par la nature du solvant (11, 21, 28, 14, 29). D'une façon générale, on observe que la décoloration est plus rapide en milieu non polaire qu'en milieu polaire. Ceci est valable séparément dans les deux types de solvants protiques ou aprotiques. A constante diélectrique égale, la décoloration est plus rapide dans les milieux aprotiques. Cependant les études spectroscopiques montrent que les formes colorées obtenues sont différentes en milieu non polaire et en milieu polaire protique. Ceci suggère que le solvant affecte non seulement la cinétique de refermeture des formes ouvertes, mais également les équilibres entre les diverses espèces B_1, B_2 et B_3 des schémas mécanistiques précédents et peut même inverser l'ordre de leurs stabilités relatives.

Ceci complique sérieusement l'étude et l'interprétation de ces effets de solvant. On a également pu montrer qu'en solution diluée, les formes colorées obtenues sont bien des monomères et non pas des polymères. Ces derniers se manifestent cependant en solution concentrée où l'on note l'apparition d'agrégats (21, 30).

L'addition d'acide à des solutions de spiropyrannes conduit à des sels qui peuvent être suivant les conditions, soit dérivés de la forme fermée, soit de la forme ouverte. Ils peuvent être eux-mêmes photochromes (57, 40). L'adsorption de spiropyrannes sur alumine ou sur silice conduit le plus souvent à l'obtention d'une forte coloration de la surface (64, 65, 66, 67). La couleur est le plus souvent déplacée vers le bleu par rapport à celle des mêmes composés en solution. Le fait que certains spiropyrannes incolores en solution à température ambiante ou même à température élevée donnent des surfaces adsorbées très colorées a conduit à penser que ce phénomène était dû au très fort effet de polarisation produit par la surface adsorbante. Les spiropyrannes ainsi adsorbés présentent souvent une "photochromie inverse", c'est-à-dire que la surface se colore thermiquement et est décolorée par irradiation dans l'ultraviolet ou le visible.

Nature de l'hétérocycle

Son influence se fait sentir de façon notable sur les rendements quantiques de coloration. On observe ainsi en solution fluide à température ambiante, l'ordre de sensibilité décroissante suivant (32, 9) : indole, benzoxazole, benzothiazole, benzopyranne, pour ne citer que les séries les plus étudiées. En fait, ces rendements sont également fonction de la viscosité du milieu et surtout de la température (52, 53, 54).

Effet des substituants

Le nombre important de spiropyrannes préparés comportant des substituants sur les parties hétérocycliques et pyranniques de la molécule a permis de déterminer un certain nombre de corrélations assez générales. Elles sont surtout relatives aux vitesses de décoloration lentes. On peut dire qu'en première approximation les substituants de chacune des deux parties affectent les cinétiques de façon indépendante. Des corrélations de type HAMMETT, relativement satisfaisantes, ont été obtenues dans les deux cas (48, 49, 50, 51).

En règle générale, les substituants attracteurs d'électrons placés sur la partie pyrannique ralentissent la fermeture de la photomérocyanine. Les substituants donneurs l'accélèrent. L'effet est inverse mais très atténué sur la partie hétérocyclique. Les substituants dont l'effet est pratiquement d'ordre stérique placés au voisinage du carbone central accélèrent le plus souvent la décoloration (72). La présence simultanée de plusieurs substituants conduit à des résultats plus difficiles à interpréter.

Sensibilisation

La photocoloration est sensible aux agents phosphorescents sensibilisateurs (33, 34, 35, 36). Le transfert d'énergie est, dans ce cas, sans ambiguité, un transfert triplet-triplet. Des études récentes (36) ont montré que le rapport des rendements quantiques de coloration avec et sans sensibilisateur pouvait atteindre 10 à 15. Le meilleur rendement est obtenu lorsque le spectre de phosphorescence du donneur recouvre le mieux le spectre d'absorption du spiropyranne.

Fatigue

Lorsqu'un spiropyranne est soumis à un rayonnement ultraviolet continu et intense ou lorsqu'on multiplie les cycles de coloration décoloration, par photolyse éclair, on constate qu'il perd

progressivement ses propriétés photochromes (49, 55, 56, 57, 40). La fatigue ainsi observée dépend surtout de la structure du composé et de la nature de ses substituants. Les produits résultant sont des produits d'oxydation ou de coupure et des produits de poids moléculaire plus élevé. Les mécanismes actuellement invoqués sont loin d'expliquer tous les résultats obtenus dans ce domaine. Notons que la fatigue est le facteur limitatif le plus important intervenant dans les applications des spiropyrannes

Blocage de l'équilibre

Les formes ouvertes ou fermées peuvent être fixées par des moyens physiques ou chimiques.

Les principales méthodes physiques utilisent le fait que les spiropyrannes ne sont photochromes qu'en solution ou que la forme colorée est beaucoup moins soluble dans les solvants peu polaires (58, 59, 60). Les méthodes chimiques utilisent les réactivités différentes des formes ouvertes ou fermées. En particulier, la chélation de l'anion phénolate a été très étudiée (61, 62, 63). Ces études ont été conduites en visant des objectifs pratiques relatifs aux applications possibles de ces produits. La nature des formes obtenues n'a pas, jusqu'à présent, été étudiée de façon fondamentale.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G.H. BROWN et W.G. SHAW
Rev. Pure and Appl. Chem. (Australia) 1961, 11, 2

(2) P. DOUZOU et C. WIPPLER
J. Chim. phys. 1963, p. 1409

(3) R. EXELBY et R. GRINTER
Chem. Rev. 1965, 65, 247

(4) A. BERTRAND
Rev. Inst. Franc. Pétrole 1966, 21, 1009

(5) J.H. DAY
Chem. Rev. 1963, 63, 65

(6) J.H. DAY
Chem. Rev. 1968, 68, 649

(7) J. VITRY
Chim. et Ind. 1969, 102, 1333

(8) I. PEYCHES
Chim. et Ind. 1970, 103, 2611

(9) G.H. BROWN
Techniques of chemistry Vol. 3 A. WEISSBERGER
WILEY Interscience 1971

(10) M.W. WINDSOR, R.S. MOORE et J.R. HIVACK
Spectro. chim. Acta 1962, 18, 1364

(11) Y. HIRSHBERG
J. amer. chem. Soc. 1956, 78, 2304

(12) Y. TOMODA
J. synt. org. chem. Japan 1971, 29, 1008

(13) O. CHAUDE
Cahiers Phys. 1954, 50, 37

(14) O. CHAUDE
Cahiers Phys. 1954, 51, 11

(15) P. RUMPF et O. CHAUDE
C.R. Acad. Sci. 1951, 233, 1274

(16) O. CHAUDE, P. RUMPF et J. SADET
C. R. Acad. Sci. 1955, 240, 1426

(17) C.F. KOELSCH
J. org. Chem. 1951, 16, 1362

(18) A. HINNEN, C. AUDIC et R. GAUTRON
Bull. Soc. chim. 1968, p. 2066

(19) W.D. OLLIS, K.L. ORMAND et I.O. SUTHERLAND
Chem. Communication 1968, p. 1697

(20) R.C. BERTELSON
J. org. Chem. 1965, 30, 2875

(21) J.B. FLANNERY
J. amer. chem. Soc. 1968, 90, 5660

(22) R. GUGLIELMETTI, E.J. VINCENT et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1967, p. 4195

(23) C.A. HELLER, D.A. FINE et R.A. HENRY
J. phys. Chem. 1961, 65, 1908

(24) E. BERMAN
J. phys. Chem. 1962, 66, 2275

(25) C. BALNY, R. SANTUS et P. DOUZOU
C.R. Acad. Sci. 1966, 262, 1311

(26) E. FISCHER
J. phys. Chem. 1967, 71, 3704

(27) J. BLANC et D.L. ROSS
J. phys. Chem. 1968, 72, 2817

(28) S. BROWNSTEIN
Canad. J. Chem. 1960, 38, 1590

(29) C. REICHARDT
Angew. Chem. 1965, 77, 30

(30) C. MILLAUD
Thèse CNAM PARIS 1969

(31) Y. HIRSHBERG
J. chem. Phys. 1957, 27, 758

(32) Y. HIRSHBERG et E. FISCHER
J. chem. Soc. 1954, p. 3129

(33) R.S. BECKER et J. KOLC
J. phys. Chem. 1968, 72, 997

(34) T. BERCOVICI et E. FISCHER
J. amer. chem. Soc. 1964, 86, 5687

(35) R.S. BECKER et J.K. ROY
J. phys. Chem. 1965, 69, 1435

(36) M. MOSSE
J. chem. Phys. 1971, 68, 1670

(37) K.G. DZHAPARIDZE, L.M. ELASHVILI et L.V. DEVADZE
Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR. 1970, 57, 77

(38) P.H. VANDEWYER, J. HOEFNAGELS et G. SMETS
Tetrahedron 1969, 25, 3251

(39) Z.G. GARDIUND
Polymer. Lett. 1968, 6, 57

(40) T. BERCOVICI, R. HEILIGMAN-RIM et E. FISCHER
Mol. Photochem. 1969, 1, 23

(41) J. ARNAUD, C. WIPPLER et F. BEAURE-D'AUGERES
J. Chim. phys. 1967, 64, 1165

(42) R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG et E. FISCHER
J. phys. Chem. 1962, 66, 2465

(43) J.C. METRAS, M. MOSSE et C. WIPPLER
J. Chim. phys. 1965, 62, 659

(44) O. CHAUDE
Cahiers Phys. 1954, 52, 39

(45) P. DOUZOU et C. WIPPLER
Science 1963, 28, 70

(46) P. DOUZOU
J. Chim. phys. 1966, 63, 1095

(47) W. LUCK et H. SAND
Angew. Chem. 1964, 76, 463

(48) E. BERMAN, R.E. FOX et F.D. THOMSON
J. amer. chem. Soc. 1959, 81, 5605

(49) R. GAUTRON
Bull. Soc. chim. 1968, p. 3190

(50) R. GUGLIELMETTI
Thèse Sciences Marseille 1967

(51) R. GUGLIELMETTI, M. MOSSE, J.C. METRAS et J. METZGER
J. Chim. phys. 1968, 65, 454

(52) J.G. CALVERT et J.N. PITTS
Photochemistry J. WILEY & Sons
New York 1966, p. 487

(53) J. ARNAUD
J. Chim. phys. 1969, 66, 159

(54) G.I. LASHKOV, A.V. SHABLYA et D.N. GLEBOVSKII
Opt. Spektrosk 1966, 20, 176

(55) P. FRUIT, R. GAUTRON et C. AUDIC
Bull. Soc. chim. 1968, p. 2237

(56) J. ARNAUD, M. NICLAUSE et C. WIPPLER
J. Chim. phys. 1968, 65, 2150

(57) I. SHIMIDZU, H. KOKADO et E. INOUE
Bull. chem. Soc. Jap 1969, 42, 1730

(58) J.A. BAKAN, D.J. STRILEY et T. MAIERSON
US patent 3,020,171, 1962

(59) T. MAIERSON
US patent 3,104,980 1963

(60) R.E. MILLER
US patent 3,116,148 1963

(61) F. PRZYSTAL, T. RUDOLPH et J.P. PHILLIPS
Anal. chim. Acta. 1968, 41, 391

(62) L.D. TAYLOR, J. NICHOLSON et R.B. DAVIS
Tetrahedron Lett. 1967, p. 1585

(63) J.P. PHILLIPS, A. MUELLER et F. PRZYSTAL
J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 4020

(64) E.B. KNOTT
J. chem. Soc. 1951, p. 3038

(65) A. SCHONBERG, A. MUSTAFA et W. ASKER
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 2876

(66) T.R. EVANS, A.F. TOTH et P.A. LEERMAKERS
J. amer. chem. Soc. 1967, 89, 5060

(67) L.D. WEIS, T.R. EVANS et P.A. LEERMAKERS
J. amer. chem. Soc. 1968, 90, 6109

(68) R. DICKINSON et I.M. HEILBROM
J. chem. Soc. 1927, p. 1699

(69) W. DILTHEY et R. WIZINGER
Ber. 1926, 59, 1856

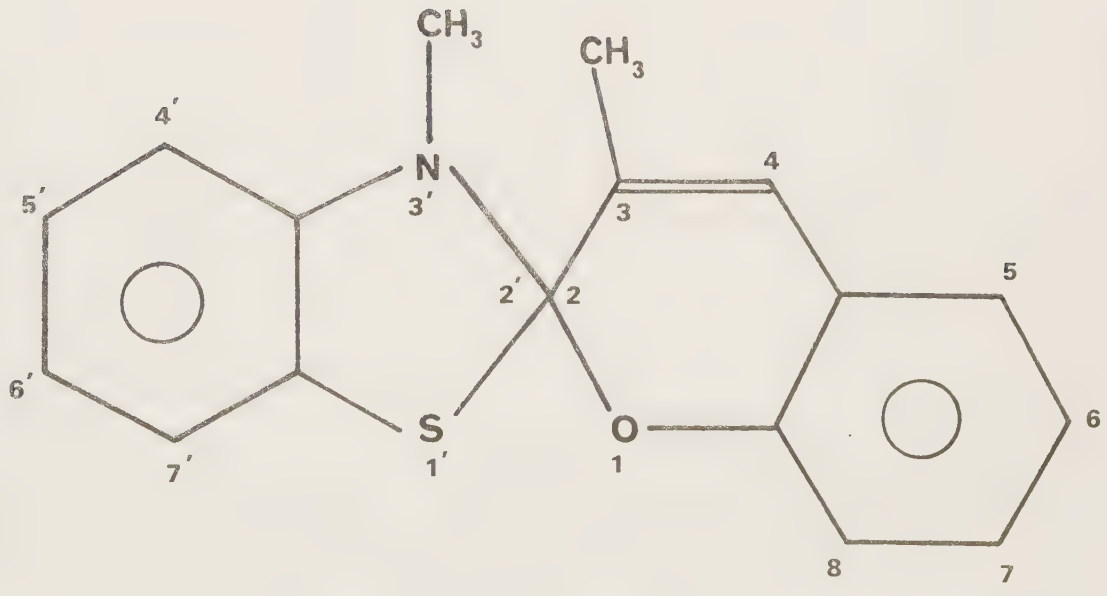
(70) R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG et E. FISCHER
J. chem. Soc. 1961, p. 156

(71) Y. HIRSHBERG, E.B. KNOTT et E. FISCHER
J. chem. Soc. 1955, p. 3313

(72) A. SAMAT
Thèse Spécialité MARSEILLE 1972

NOMENCLATURE

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux spiropyrannes benzothiazoliniques. Nous utiliserons exclusivement la numérotation du "RING INDEX" représentée ci-dessous.



- Deuxième Partie -

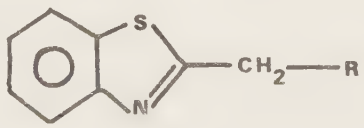
- SYNTHESE DE SPIROPYRANNES BENZO-THIAZOLINIQUES SUBSTITUES PAR DES CHAINES GRASSES -

INTRODUCTION

Alors que plusieurs centaines de spiropyrannes indoliniques ont été synthétisés, la série benzothiazolinique ne compte encore qu'une soixantaine de termes. Pour cette dernière série qui nous intéresse ici, la synthèse de la plus grande partie des composés connus a été réalisée par J. METZGER, R. GUGLIELMETTI et coll. (1, 2, 3, 4, 5).

Le schéma général de synthèse peut être représenté par la séquence réactionnelle suivante :

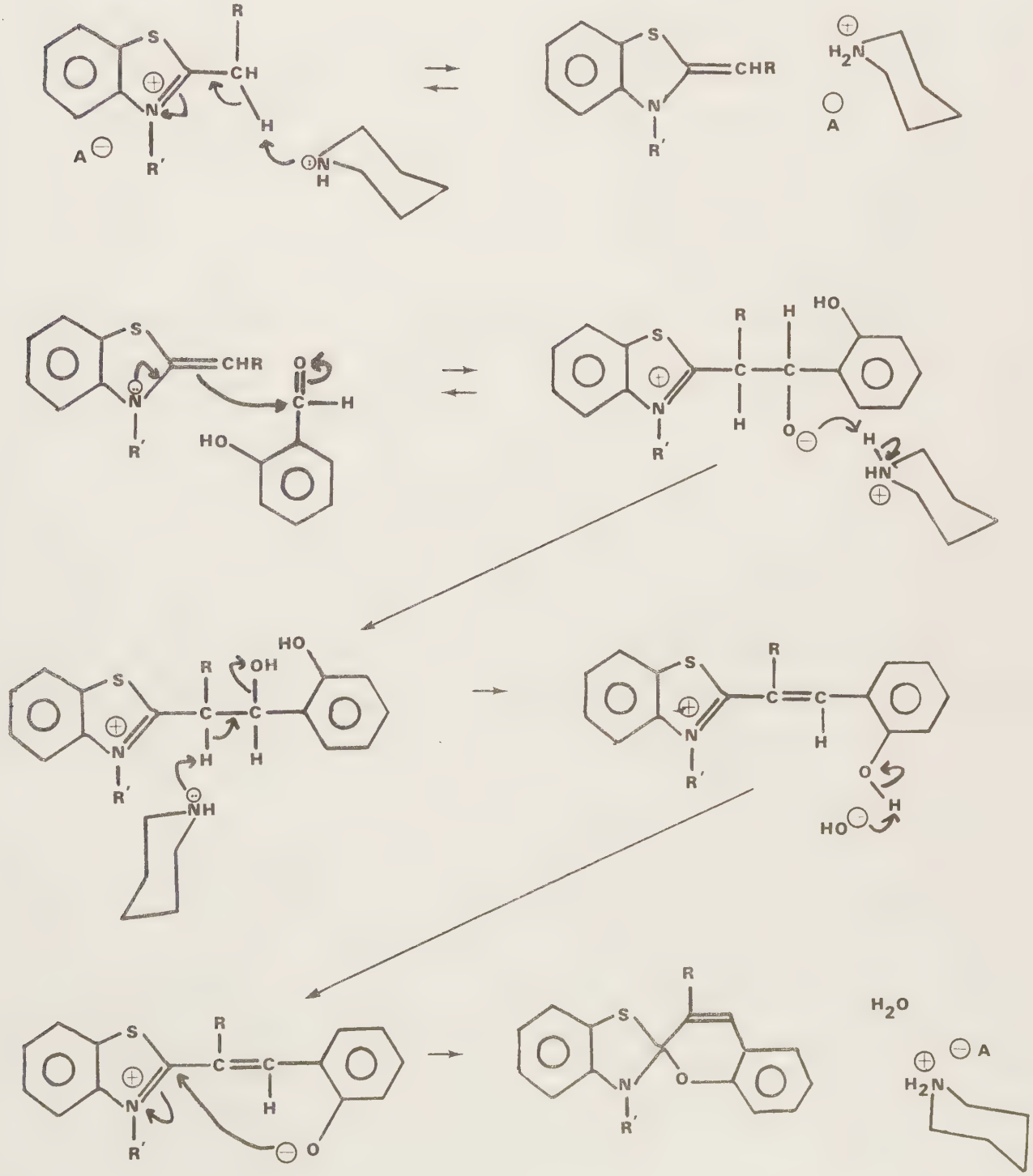
le produit de départ est une base benzothiazolique de structure :



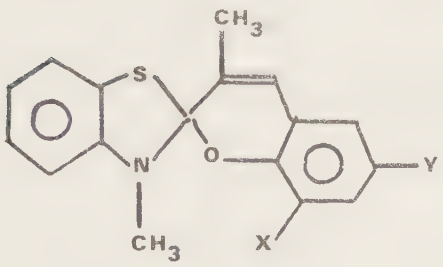
on la transforme en sel quaternaire de benzothiazolium par action d'un tosylate ou d'un iodure d'alkyle

$A^- = TsO^-$ ou I^-

Le sel quaternaire est ensuite condensé sur un aldéhyde de type salicylique en présence de pipéridine, le plus souvent dans l'éthanol anhydre. Le mécanisme de cette réaction peut être schématisé ainsi (1) :



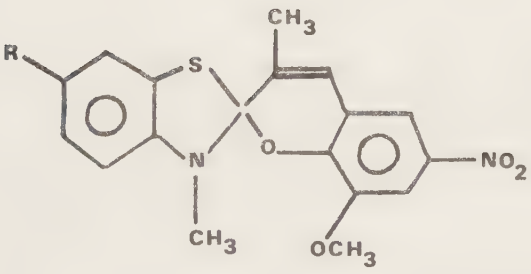
Les principales séries synthétisées à l'heure actuelle portent séparément ou simultanément les substituants suivants :



X = H, OCH_3, NO_2, CO_2H, CO_2Me

Y = NO_2, Br

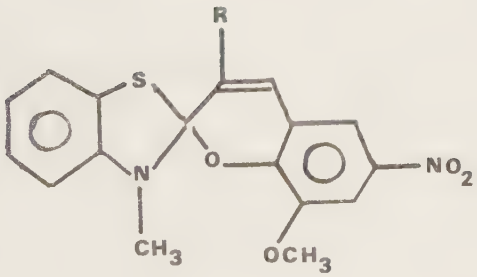
(1, 3, 6)



R = H, OCH_3, OH, SCH_3, NO_2,

Br, Cl, CN, CO_2H

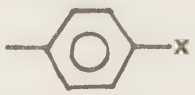
(1)



R = CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, $(CH_2)_3CH_3$

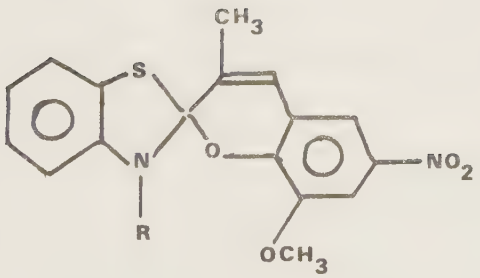
OCH_3, $O\Phi$, SCH_3, $S\Phi$, OH, Cl,

α NAPHTYL, β NAPHTYL, CYCLOHEXYL



X = H, Br, F, CH_3, OCH_3, OH, NO_2

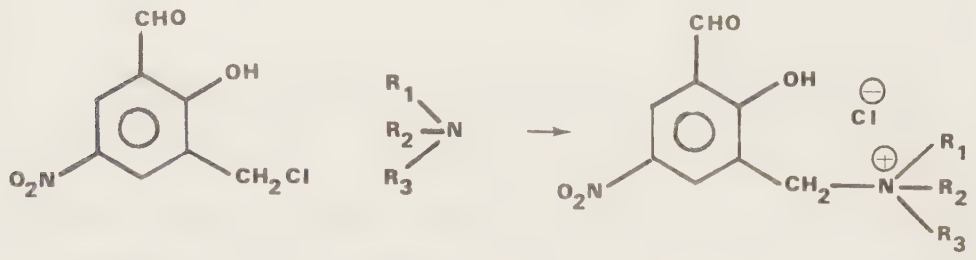
(2, 4)



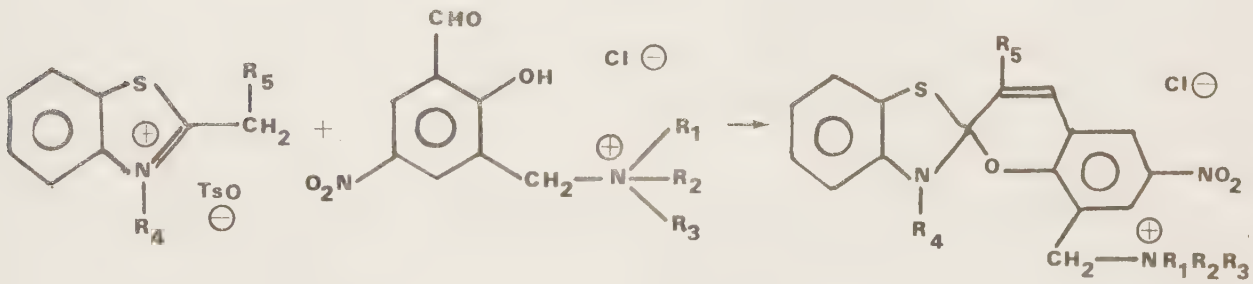
R = CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$

(1, 6. 7)

L'introduction de substituants paraffiniques sur de tels substrats a été peu étudiée. Nous en avons relevé un seul exemple dans la littérature (8). La méthode utilise un chlorométhyl-3 nitro-5 salicylaldéhyde qui, traité par une amine secondaire ou tertiaire, donne le sel d'ammonium correspondant

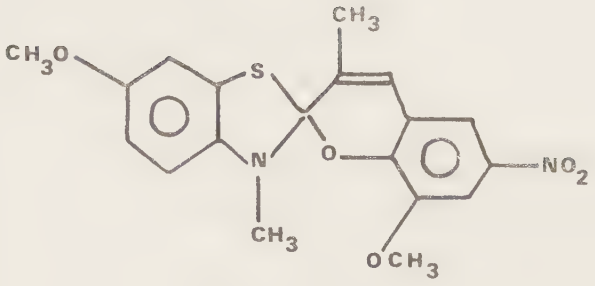


R_1, R_2, R_3, étant des groupements hydrocarbonés comportant au plus 16 atomes de carbone. Il peut ensuite être condensé sur un sel de benzothiazolium

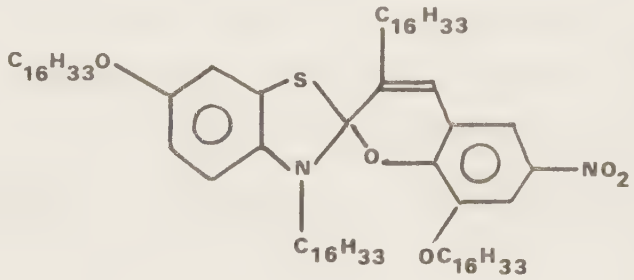


Cependant cette méthode n'est pas applicable aux amines primaires et le fait d'introduire un atome d'azote dans la chaîne hydrocarbonée pouvait s'avérer gênant pour les applications envisagées. Aussi n'avons-nous pas retenu cette méthode.

Un composé relativement simple à préparer et présentant des propriétés photochromes intéressantes est le diméthoxy-6', 8 nitro-6 diméthyl-3, 3' benzothiazolyl-2' spiro-2 benzo (b) pyranne (1)



Nous avons pensé utiliser les méthodes de synthèse connues en les aménageant de façon à introduire des chaînes grasses à la place des groupes méthyle qui figurent dans la structure ci-dessus. En réalisant la substitution indiquée, on obtient le di n hex adécylo-xy-6', 8 nitro-6 di n hexadécyl-3, 3' benzothiazolyl-2' spiro-2 benzo (b) pyranne



Le premier objectif de notre travail a été de réaliser la synthèse de composés de ce type comportant simultanément trois des quatres substituants paraffiniques indiqués.

DESCRIPTION

Nous avons groupé les méthodes de synthèse envisagées en quatre sections correspondant à la préparation :

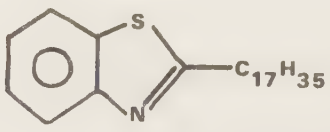
- 1°/ des bases benzothiazoliques ;
- 2°/ des sels quaternaires de benzothiazolium ;
- 3°/ des aldéhydes salicyliques substitués ;
- 4°/ des spiropyrannes benzothiazoliniques.

I - SYNTHESE DES BENZOTHIAZOLES

Il existe dans la littérature de très nombreuses méthodes de synthèse des benzothiazoles (10, 11).

Pour parvenir aux types de spiropyrannes envisagés, il faut disposer de n hexadécyloxy-6 éthyl-2 benzothiazole, de n heptadécyl-2 benzothiazole ou de n hexadécyloxy-6 n heptadécyl-2 benzothiazole.

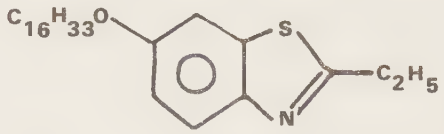
1°/ Synthèse du n heptadécyl-2 benzothiazole



La méthode classique (12) de condensation du chlorure de stéaryle sur l'orthoaminothiophénol conduit, dans ce cas, à de mauvais rendements et la purification des produits obtenus s'avère laborieuse. Nous avons mis au point une méthode jusqu'à présent employée dans la synthèse des oxazoles (13) mais peu appliquée dans le cas des benzothiazoles (14, 15), elle utilise l'acide polyphosphorique (P.P.A.). L'acide stéarique est condensé sur l'orthoaminothiophénol dans l'acide polyphosphorique pour donner le n heptadécyl-2 benzothiazole.

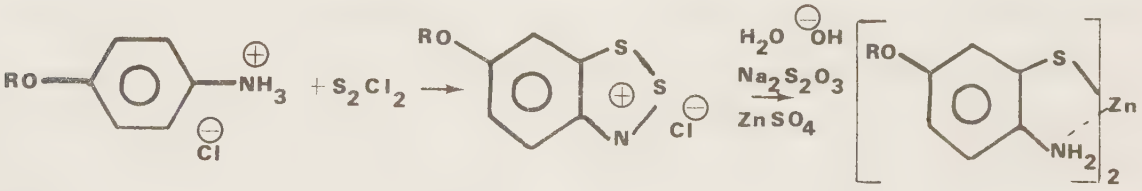
Le rendement est quantitatif et le produit est facilement séparé par précipitation lors de l'hydrolyse du milieu réactionnel.

2°/ Synthèse du n hexadécyloxy-6 éthyl-2 benzothiazole



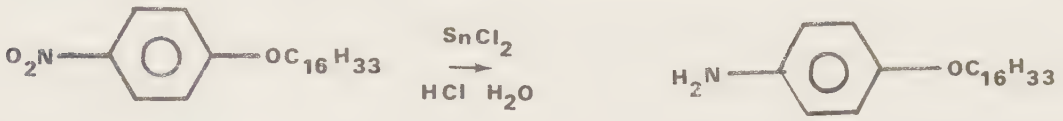
Nous avons recherché une méthode de synthèse qui puisse facilement être généralisée par la suite à la préparation du n hexadécyloxy-6 n heptadécyl-2 benzothiazole.

a/ Nous avons tout d'abord tenté d'utiliser la méthode générale permettant de préparer le méthoxy-6 éthyl-2 benzothiazole (16). L'étape principale est connue sous le nom de réaction de HERZ (17, 18, 19). Elle consiste en l'action du monochlorure de soufre sur un chlorhydrate d'amine aromatique para substituée, pour donner, après hydrolyse et réduction de la base de Herz, un orthoaminothiophénol substitué ou l'un de ses sels.

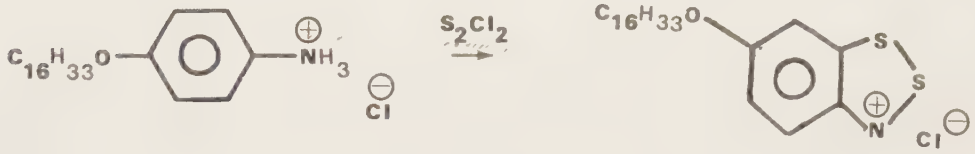


SHIRLEY et REEDY (20) ont décrit la synthèse de l'amino-1 n hexadécyloxy-4 benzène. Il paraissait simple, a priori, de réaliser sur ce composé la réaction de Herz puis la cyclisation en benzothiazole. Aussi avons-nous préparé le nitro-1 n hexadécyloxy-4 benzène par action du tosylate de n hexadécyle sur le paranitrophénol.

Il est facilement réduit par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique.



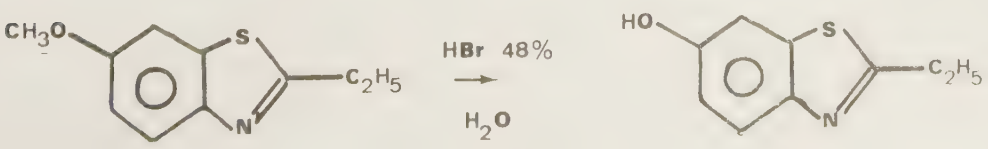
Nous avons ensuite réalisé la réaction de Herz sur le chlorhydrate de ce composé. L'action du monochlorure de soufre donne le chlorure de n hexadécyloxy-6 benzo-1,3 thiazathiolium.



Les tentatives d'hydrolyse et de séparation de l'orthoaminothiophénol substitué correspondant ou de son sel de zinc ont été vouées à l'échec. Malgré des essais dans des conditions très variables, nous n'avons chaque fois obtenu qu'un mélange de nombreux produits parmi lesquels nous n'avons pu identifier le composé désiré. L'adjonction d'une chaîne grasse ne facilite certainement pas la solubilité déjà mauvaise de la base de Herz dans l'eau. Le mécanisme et l'influence des divers facteurs sur cette réaction étant mal connus et certainement très complexes (19), nous avons préféré envisager d'autres méthodes.

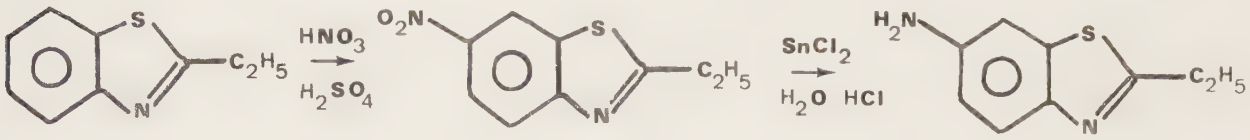
b/ GUGLIELMETTI, PRETELLI et METZGER (12) ont réalisé la synthèse de l'hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole. L'action du tosylate de n hexadécyle sur ce composé devrait nous conduire au produit désiré.

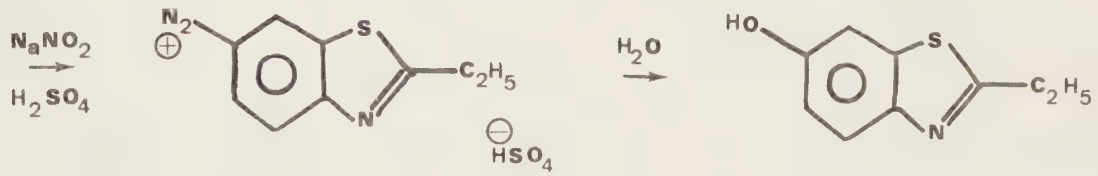
La méthode consiste à déméthyler le méthoxy-6 éthyl-2 benzothiazole obtenu comme indiqué précédemment. Ceci est réalisé par l'acide bromhydrique à 48% sous pression à 160° C.



Cependant cette méthode s'est révélée assez laborieuse à mettre en oeuvre du point de vue pratique.

c/ BOGGUST et COCKER (21) ont préparé l'hydroxy-6 benzothiazole par une méthode différente que nous avons appliquée au cas de l'hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole. Les séquences réactionnelles mises en oeuvre sont les suivantes :



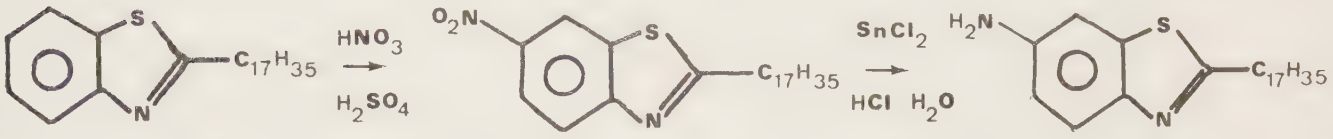


L'amino-6 éthyl-2 benzothiazole obtenu par nitration de l'éthyl-2 benzothiazole puis réduction, subit une diazotation par l'acide nitreux. Le sulfate de diazonium obtenu est hydrolysé pour donner le composé hydroxylé. Malheureusement, le rendement en hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole est très faible (22 %). Ce résultat est assez conforme à ceux qu'ont obtenu les auteurs de la méthode sur leur substrat. Ceci est dû à l'étape d'hydrolyse. En effet, la substitution de la fonction diazonium par des nucléophiles autres que le groupement hydroxy donne de biens meilleurs rendements.

L'hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole,obtenu indifféremment par les deux méthodes décrites, est ensuite condensé sur le tosylate de n hexadécyle et conduit au n-hexadécyloxy-6 éthyl-2 benzothiazole.

3°/ Essais de synthèse du n-hexadécyloxy-6 n-heptadécyl-2 benzothiazole

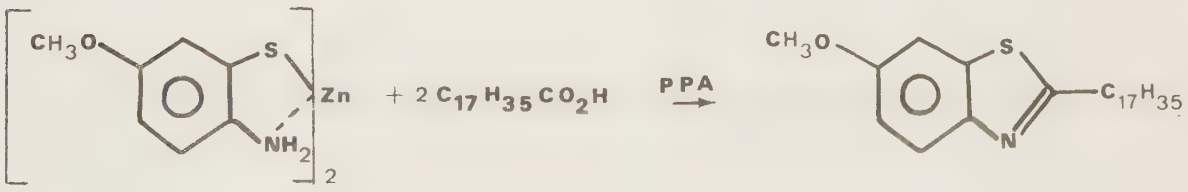
Nous avons utilisé la méthode précédente pour l'appliquer à la synthèse de l'hydroxy-6 n heptadécyl-2 benzothiazole. La suite des réactions utilisées est donc la suivante :



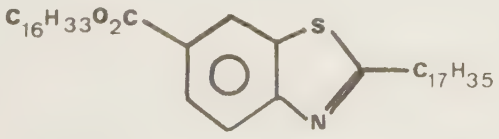
Ces substrats intermédiaires sont obtenus sans difficultés, cependant les divers essais de diazotation puis d'hydrolyse ne nous ont pas permis d'obtenir le composé désiré.

Il semblerait plus judicieux si l'on désire fixer des chaînes grasses à la fois dans les positions 2 et 6 :

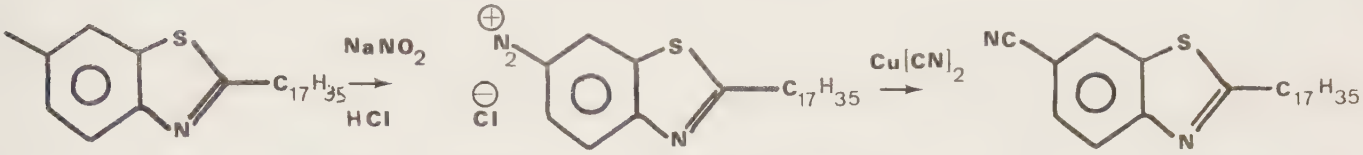
- soit d'utiliser la méthode 2, b précédemment exposée. Dans ce sens, nous avons pu préparer le méthoxy-6 n heptadécyl-2 benzothiazole par condensation du sel de zinc de l'amino-2 méthoxy-5 thiophénol sur l'acide stéarique dans l'acide polyphosphorique.



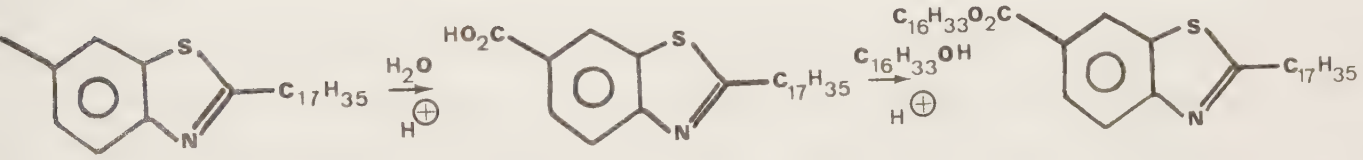
- soit de réaliser la synthèse de l'ester palmitique du carboxy-6 n heptadécyl-2 benzothiazole.



en utilisant intermédiairement l'amino-6 n heptadécyl-2 benzothiazole préparé suivant la méthode 2, c . Nous avons effectivement pu transformer ce composé en cyano-6 n heptadécyl-2 benzothiazole par diazotation puis action d'un cyanure métallique.



L'hydrolyse, puis l'estérification de ce composé devrait conduire au produit désiré :



Cependant, en pratique, ces méthodes s'avèrent très laborieuses. Le composé envisagé n'étant pas indispensable à la réalisation de nos objectifs, nous n'avons pas jugé utile, pour le moment, de mener ces essais à leur terme.

II. REACTIONS DE QUATERNISATION DES BASES BENZOTHIAZOLIQUES -

Les réactions de quaternisation ont été très étudiées du point de vue de leur mécanisme (22) et l'influence des divers facteurs tels que solvant, température ou concentration des réactifs sur leur vitesse a fait l'objet de nombreux travaux (23, 24, 25).

1°/ Quaternisation par l'iodure de méthyle

Nous l'avons réalisée à l'autoclave en présence d'un fort excès d'iodure de méthyle par rapport au benzothiazole. La température est portée à 120° C pendant 15 heures environ. Le rendement est acceptable.

2°/ Quaternisations par le tosylate de méthyle

Ce réactif s'est révélé être plus efficace que l'iodure correspondant. Il est également plus commode d'emploi. Les quaternisations sont dans ce cas réalisées par fusion avec un léger excès de tosylate par rapport au benzothiazole.

3°/ Quaternisations par le tosylate de palmityle

Quelques essais préliminaires peu satisfaisants réalisés au moyen de l'iodure de palmityle nous ont conduit à préférer le tosylate comme agent de quaternisation. Nous avons tenté d'approcher les conditions optimales dans notre cas en faisant varier successivement les divers paramètres de la réaction : solvant, température et durée de la réaction. Ces essais ont été réalisés sur l'éthyl-2 benzothiazole et sur le n heptadécyl-2 benzothiazole, facilement accessibles.

Les échantillons prélevés en cours d'essais, ainsi que les produits obtenus en fin de réaction sont systématiquement analysés par chromatographie sur couche mince et dosés par spectrophotométrie ultra-violette.

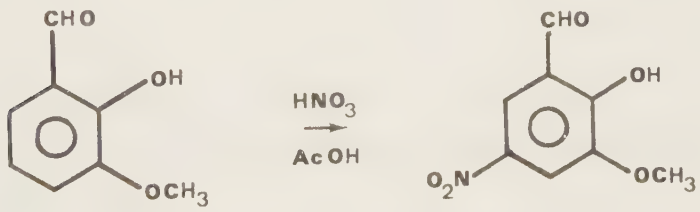
Au terme de ces études, nous avons adopté pour toutes les quaternisations la méthode par fusion qui est la plus facile à mettre en oeuvre. Les réactifs, en quantités équimoléculaires, sont portés à 150° C pendant 48 heures. Les rendements restent très faibles.

Notons qu'alors que nous avions pratiquement terminé ce travail, J. SONDERMANN (26) publiait une série de synthèses comprenant en particulier des quaternisations de benzothiazoles par le para-chlorobenzène-sulfonate de n-octadécyle. Les rendements publiés sont légèrement supérieurs à ceux que nous avons obtenus avec le para-toluenesulfonate de n-octadécyle. L'agent de quaternisation particulier utilisé semble permettre des conditions opératoires moins sévères.

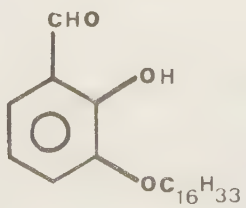
III. SYNTHESE DES ALDEHYDES SALICYLIQUES SUBSTITUES -

1°/ La synthèse du nitro-5 méthoxy-3 salicyladéhyde est bien connue (16).

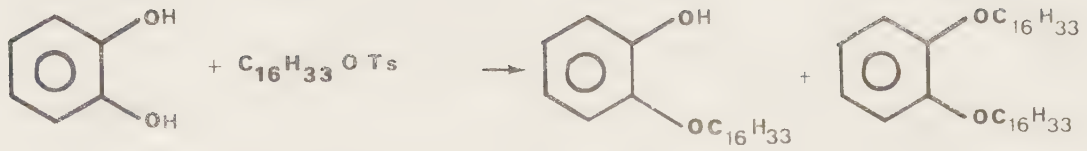
Il est obtenu par nitration directe de l'orthovanilline.



2°/ Synthèse du n hexadécyloxy-3 salicylaldéhyde

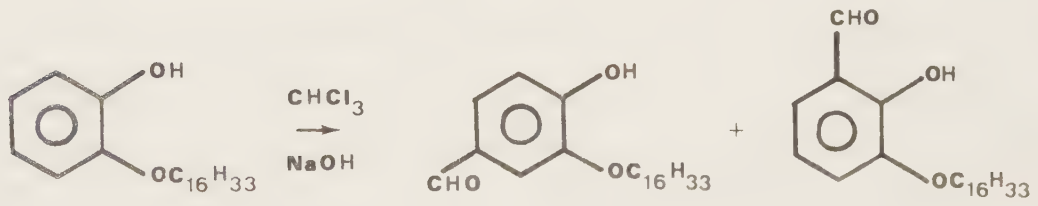


Le produit de départ est le pyrocatéchol dont une fonction est éthérifiée par le tosylate de n hexadécyle.



L'emploi d'un excès de diphénol par rapport au tosylate permet d'obtenir une sélectivité suffisante. Le n hexadécyloxy-2 phénol séparé est ensuite soumis à une réaction de formylation.

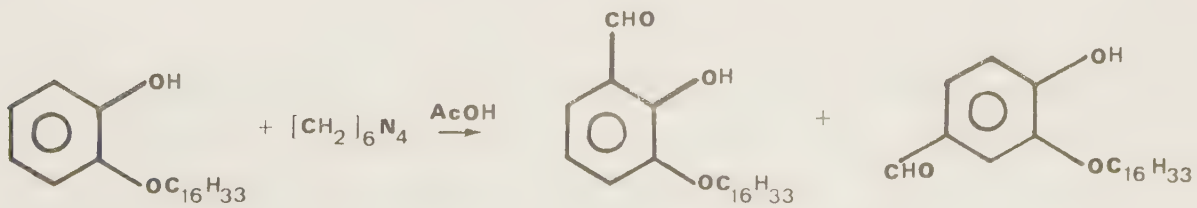
a/ Réaction de REIMER et TIEMANN (27)



Le rendement de la réaction est faible : 25 % en produits formylés. L'emploi d'éthanol, comme solvant, conduit surtout au dérivé para formylé. L'emploi de mélanges éthanol pyridine permet d'améliorer le rapport ortho/para, mais le rendement est sensiblement diminué (28).

b/ Formylation selon DUFF (29)

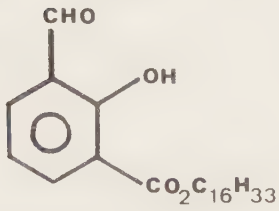
Elle est basée sur l'emploi de l'hexaméthylène tétramine en milieu acétique.

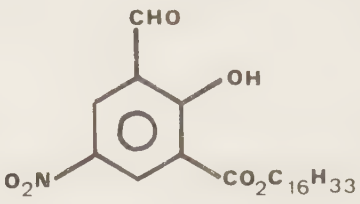


Les résultats obtenus ne sont pas améliorés par rapport à la méthode précédente.

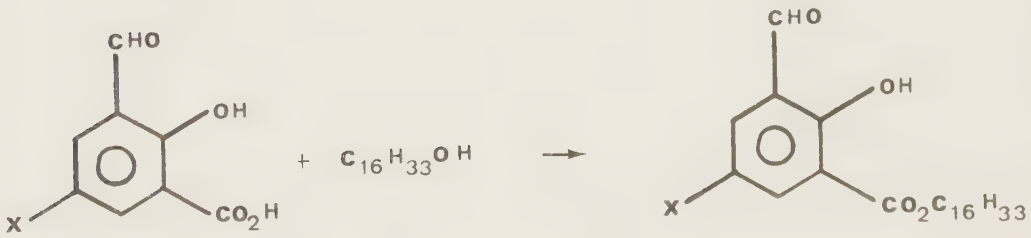
Les mauvais rendements de ces deux méthodes rendent les séparations des produits formylés très laborieuses. Devant ces difficultés, nous avons envisagé la préparation d'aldéhydes salicyliques différemment substitués.

3°/ Synthèse des esters palmitiques du carboxy-3 salicylaldéhyde et du nitro-5 carboxy-3 salicylaldéhyde





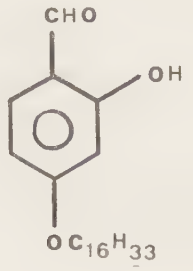
MALDONADO et DUMENIL (3) ont mis au point la synthèse du carboxy-3 salicylaldéhyde, du nitro-5 carboxy-3 salicylaldéhyde ainsi que de leurs esters méthyliques et éthyliques. Nous avons appliqué ces méthodes à la préparation des esters palmitiques correspondants.



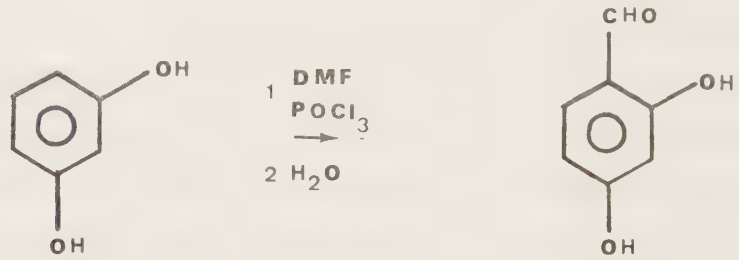
X = H, NO_2

Notons cependant que ces estérifications se font dans notre cas avec des rendements très faibles : environ 20 %. Ceci est dû à une compétition qui nous est défavorable entre l'alcool proposé et la fonction phénol d'une deuxième molécule d'acide ortho hydroxylé.

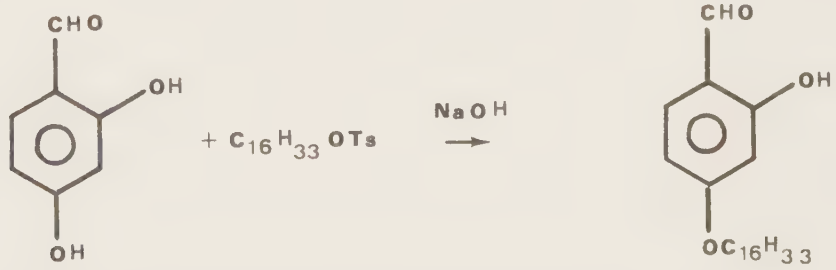
4°/ Synthèse du n hexadécyloxy-4 salicylaldéhyde



Le produit de départ est le résorcinol qui est formylé par la méthode de VILSMEIER (30).



L'hydroxy-4 salicylaldéhyde est traité par le tosylate de n hexadécyle en milieu basique pour donner, entre autres, le produit désiré.

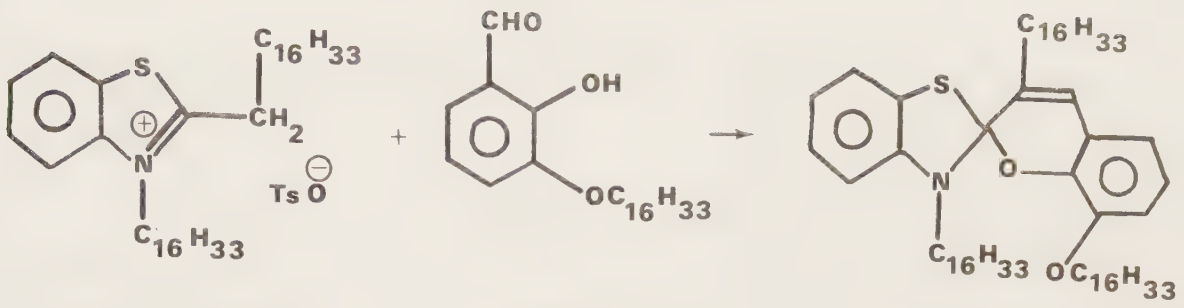


Les produits sont facilement séparés par chromatographie liquide.

IV. SYNTHESE SPIROPYRANNIQUE -

Toutes les synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions avec un mélange équimoléculaire de sel quaternaire de benzothiazolium, de salicylaldéhyde substitué et de pipéridine en milieu éthanolique.

Ainsi par exemple :



Notons que ces conditions ne nous ont pas permis de condenser les esters du carboxy-3 salicylaldéhyde et du nitro-5 carboxy-3 salicylaldéhyde sur les sels de benzothiazolium. L'augmentation de la sévérité des conditions opératoires conduit à la dégradation des produits mais ne nous a pas permis d'obtenir les spiropyrannes correspondants.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. ETUDES DE QUATERNISATION PAR LE TOSYLATE DE n hexadécyle

Nous avons tenté d'approcher les conditions les plus favorables dans notre cas en jouant successivement sur les divers paramètres de la réaction : solvant, température et durée.

1°/ Essais sans solvant "par fusion"

Ces essais ont été réalisés simultanément sur l'éthyl-2 benzothiazole et sur le n heptadécyl-2 benzothiazole, facilement accessibles.

Le taux de conversion τ, mesuré par la disparition du benzothiazole, et le rendement en sel quaternaire R en fonction de la température et du temps de réaction sont représentés par les graphes suivants (Fig. 1 et 2) :

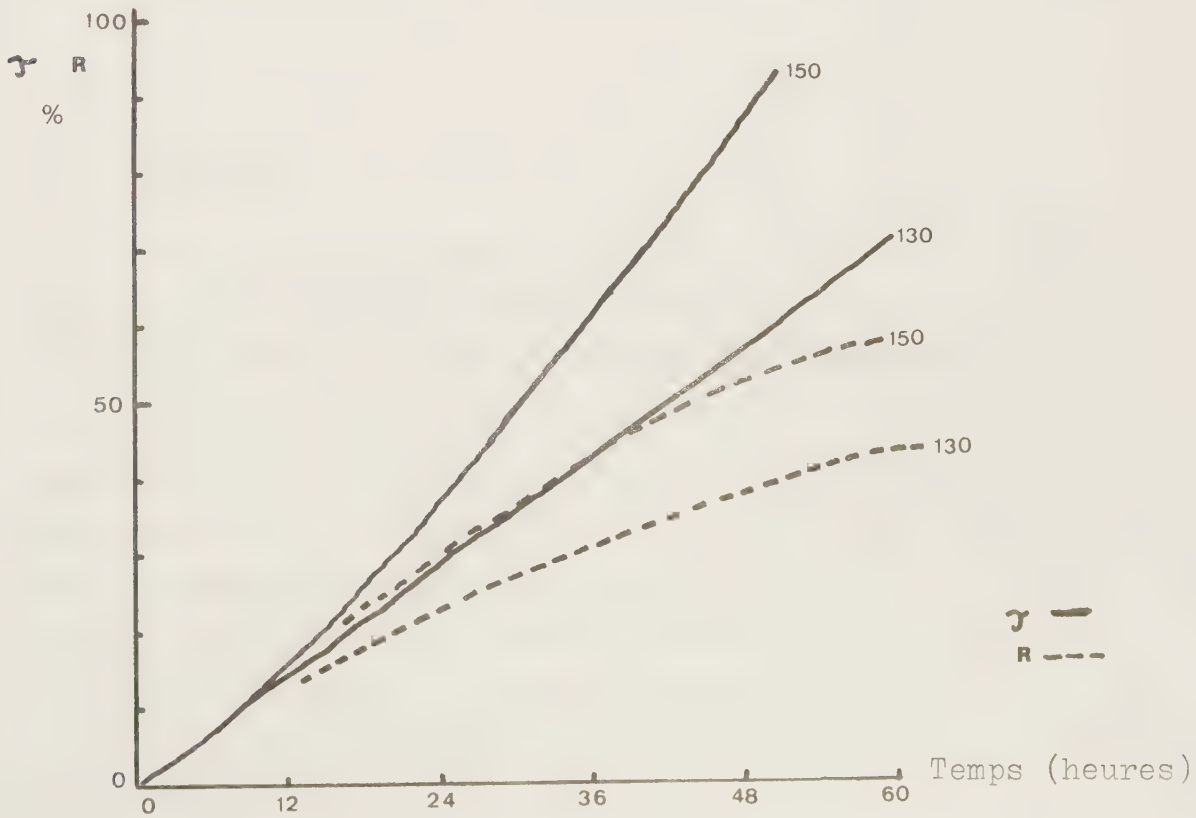


Figure 1 - Ethyl-2 benzothiazole

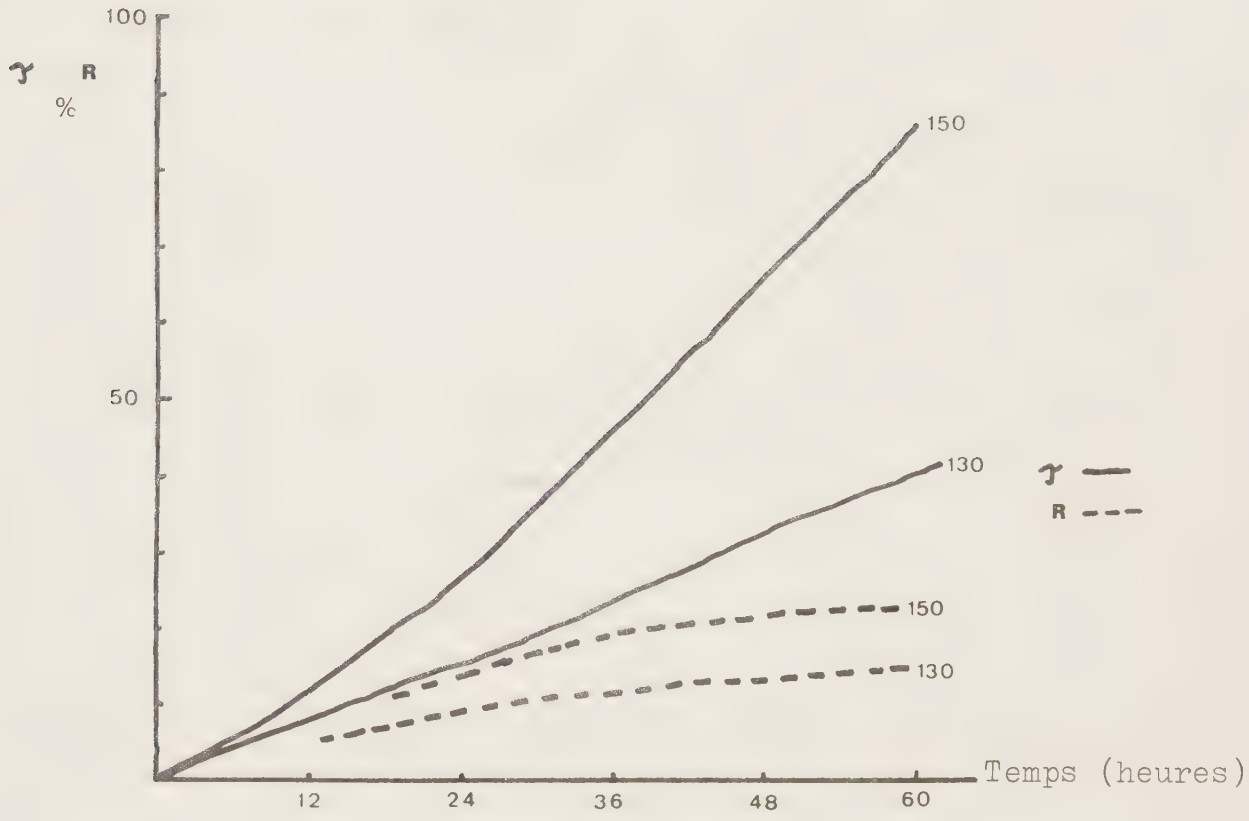
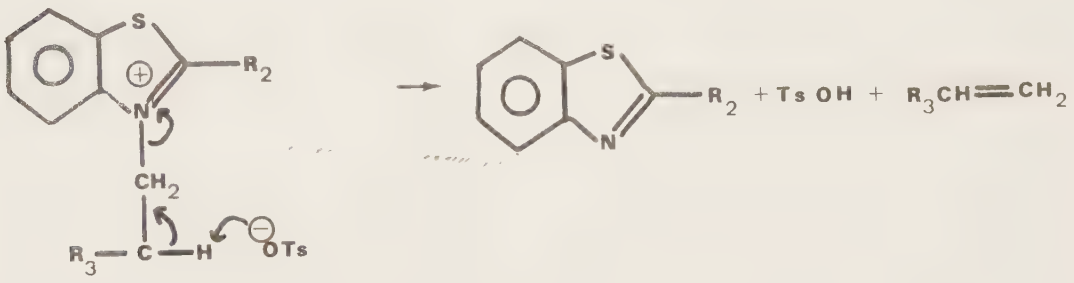


Figure 2 - n-heptadécyl-2 benzothiazole

On remarque immédiatement que les courbes obtenues diffèrent totalement des courbes théoriques des réactions du second ordre. Ceci peut être dû au fait que la cinétique de quaternisation n'est pas seulement fonction des paramètres classiques des réactions de quaternisation d'amines tertiaires, mais aussi de facteurs tels que l'homogénéité ou la viscosité du milieu qui peuvent, dans ce cas, introduire des perturbations considérables sur les cinétiques. On peut également penser que des réactions secondaires de dégradation ou des réactions complexes faisant intervenir les substrats, réactifs ou produits de quaternisation peuvent être la cause de telles anomalies;

la non coïncidence des courbes de taux de conversion et de rendement en est un indice certain. D'autre part, nous avons effectivement pu observer la présence de nombreux produits secondaires par les études en chromatographie sur couche mince. Parmi ceux-ci, nous avons en particulier pu identifier la présence d'acide paratoluène sulfonique et de n hexadecene, ce qui laisse supposer que le produit quaternisé se dégrade en partie par un mécanisme d'élimination selon HOFMANN (31)



L'allure des courbes montre que ces dégradations sont favorisées par une élévation de température.

Ne pouvant relier ces résultats aux cinétiques classiques de quaternisation d'amines tertiaires, nous nous sommes limité à une étude empirique de recherche de conditions favorables. En conséquence, les courbes tracées ne sauraient représenter des relations de cinétique formelle, mais plutôt des tables de valeurs expérimentales, reflet du bilan global des réactions mises en jeu.

2°/ Essais de solvants

Ils ont été réalisés exclusivement avec le n heptadécyl-2 benzothiazole. Nous avons utilisé deux solvants polaires réputés pour accélérer ce type de réaction (32), l'acétone et le nitrométhane et un solvant apolaire le n hexane.

Les résultats obtenus en fonction de la durée de la réaction sont représentés ci-dessous (Fig. 3, 4, 5).

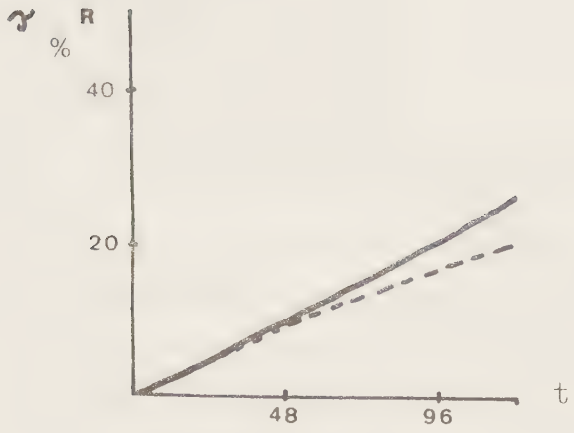


Figure 3 hexane

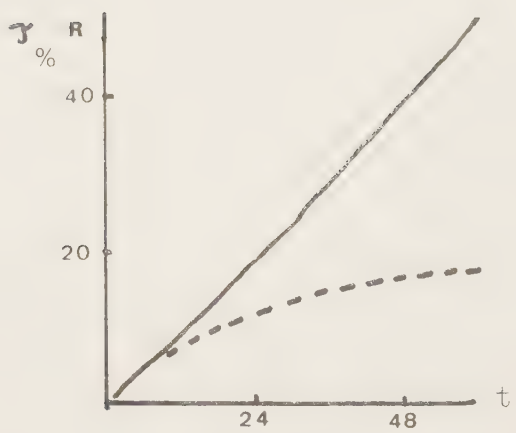


Figure 4 acétone

température: 150°C concentrations: 0,17 mole/l

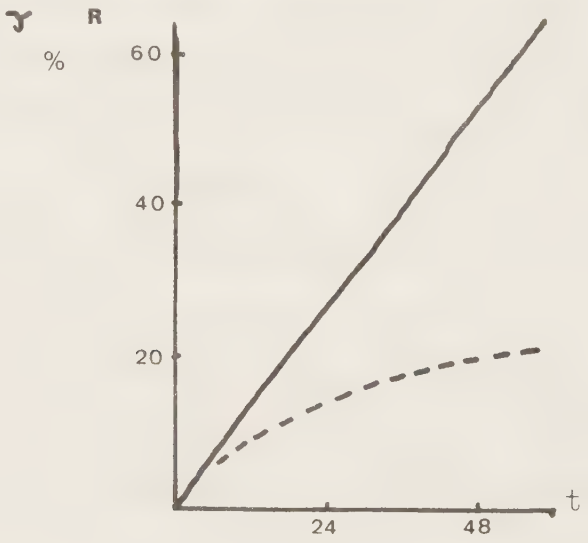


Figure 5 nitrométhane

L'allure générale des courbes est identique à celles obtenues dans les essais par fusion. Notons que l'acétone favorise beaucoup la dégradation et conduit à des produits secondaires anormalement nombreux. Le nitrométhane donne des rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus par fusion. La dégradation, comme la quaternisation, est favorisée par les solvants polaires. Le n hexane donne des résultats intéressants du point de vue de la pureté, mais les temps de réaction nécessaires pour obtenir un rendement suffisant rendent son emploi peu pratique.

3°/ Pureté des produits de départ

Le nombre important de sous-produits et l'assez mauvaise reproductibilité des résultats nous ont amené à penser que ces inconvénient pouvaient être dûs à des impuretés présentes dans les produits de départ, bien que ceux-ci soient déjà d'une pureté supérieure à 95 % en poids. Nous avons donc réalisé quelques essais par fusion avec des produits purifiés par chromatographie liquide. Les résultats sont légèrement améliorés. L'allure générale des courbes reste inchangée, mais les rendements ont augmenté. Le rendement en sel quaternaire du n heptadécyl-2 benzothiazole atteint 27 %.

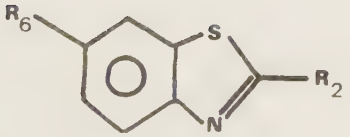
4°/Concentration relative des réactifs

Tous les essais précédents ont été réalisés en partant de quantités équimoléculaires de benzothiazole et de tosylate. En doublant ou en divisant par deux la quantité relative de tosylate, on n'observe pas de changement notable dans les résultats.

II. SUBSTRATS PREPARES

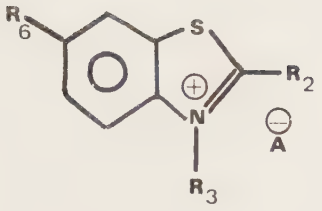
Les produits nouveaux ou préparés par des méthodes originales, ainsi que les rendements obtenus lors de leur synthèse, sont présentés dans les tableaux suivants (Tableaux 2a, 2b, 2c, 2d).

Tableau 2a - BENZOTHIAZOLES



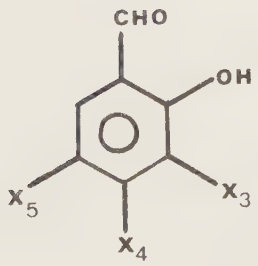
R_2	R_6	Rend. %
C_2H_5	OH	22
$C_{17}H_{35}$	H	99
$C_{17}H_{35}$	NO_2	72
$C_{17}H_{35}$	NH_2	77
C_2H_5	$OC_{16}H_{33}$	81

Tableau 2 b - SELS DE BENZOTHIAZOLIUM



R_2	R_3	R_6	A^-	Rend. %
C_2H_5	$C_{16}H_{33}$	H	TsO	56
$C_{17}H_{35}$	CH_3	H	I	57
$C_{17}H_{35}$	CH_3	NO_2	TsO	54
C_2H_5	CH_3	$OC_{16}H_{33}$	TsO	72
$C_{17}H_{35}$	$C_{16}H_{33}$	H	TsO	27
C_2H_5	$C_{16}H_{33}$	$OC_{16}H_{33}$	TsO	32

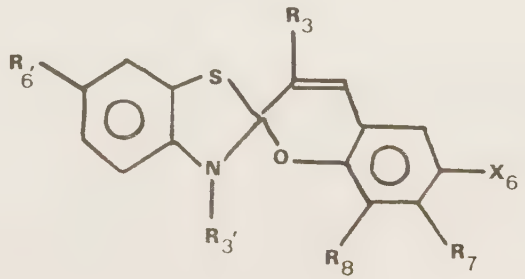
Tableau 2 c - SALICYLALDEHYDES



X_3	X_4	X_5	Rend. %
$OC_{16}H_{33}$	H	H	11
$CO_2C_{16}H_{33}$	H	NO_2	20
H	$OC_{16}H_{33}$	H	23

Tableau 2 d - SPIROPYRANNES

Appelation du Composé	$R_{6'}$	$R_{3'}$	R_3	R_8	X_6	R_7	Rend. %
SP_1	H	CH_3	$C_{16}H_{33}$	OCH_3	NO_2	H	77
$SP_{1'}$	H	CH_3	$C_{16}H_{33}$	H	NO_2	H	80
SP_2	H	$C_{16}H_{33}$	CH_3	OCH_3	NO_2	H	73
SP_3	$OC_{16}H_{33}$	CH_3	CH_3	OCH_3	NO_2	H	68
SP_4	NO_2	CH_3	$C_{16}H_{33}$	OCH_3	NO_2	H	76
SP_{12}	H	$C_{16}H_{33}$	$C_{16}H_{33}$	OCH_3	NO_2	H	53
SP_{27}	H	$C_{16}H_{33}$	CH_3	H	H	$OC_{16}H_{33}$	68
SP_{128}	H	$C_{16}H_{33}$	$C_{16}H_{33}$	$OC_{16}H_{33}$	H	H	55
SP_{237}	$OC_{16}H_{33}$	$C_{16}H_{33}$	CH_3	H	H	$OC_{16}H_{33}$	64



METHODES EXPERIMENTALES

Les intermédiaires connus, que nous avons préparés, les références des méthodes de synthèse correspondantes que nous avons employées et les rendements obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Composé	Référence	Rend. %
Ethyl-2 benzothiazole	12	65
Sel de zinc du méthoxy-5 amino-2 thiophénol	12	67
Méthoxy-6 éthyl-2 benzothiazole	12	67
Hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole	12	51
Nitro-6 éthyl-2 benzothiazole	12	70
Amino-6 éthyl-2 benzothiazole	12	85
Nitro-1 n hexadécyloxy-4 benzène	20	55
Amino-1 n hexadécyloxy-4 benzène	20	62
Para toluène sulfonate de n hexadécyle	20	88
Dihydroxy-2,4 benzaldéhyde	30	62
Carboxy-3 salicylaldéhyde	3	61
Carboxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde	3	63
n hexadécanol-1	33	91

Les autres modes opératoires employés sont les suivants :

n heptadécyl-2 benzothiale

- Méthode classique

Dans un ballon de 250 cm^3, équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 25g (0,2 mole) d'ortho-aminothiophénol en solution dans 80 cm^3 de chloroforme. On ajoute lentement à température ambiante 60,4 g (0,2 mole) de chlorure de stéaryle en solution dans 60 cm^3 de chloroforme. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement, on ajoute 200 cm^3 de chloroforme et on lave à la soude à 20 % puis à l'eau. La phase organique est séchée et le chloroforme évaporé. Le produit est obtenu par une série d'extractions à l'éther à 0° C du solide obtenu. Le rendement est de 60 %.

- Méthode à l'acide polyphosphorique

La réaction est réalisée dans un bécher de 1 litre muni d'un agitateur puissant et chauffé au bain d'huile. On introduit à température ambiante 50 g d'acide polyphosphorique, 25 g (0,2 mole) d'orthoaminothophénol et 57 g (0,2 mole) d'acide stéarique. Le mélange est chauffé lentement et agité 1 heure à 110° C. On laisse refroidir jusqu'à 50° C et on hydrolyse la pâte obtenue avec 600 cm^3 d'eau. Le produit précipite par refroidissement. Il est filtré, séché puis recristallisé dans l'acétone. Le rendement est de 98 %.

Méthoxy-6 n heptadécyl-2 benzothiazole

Dans un bécher de 250 cm^3, muni d'un agitateur efficace et chauffé au bain d'huile, on introduit 50 g d'acide polyphosphorique, 8,6 g (5.10^{-2} mole) de sel de zinc du méthoxy-5 amino-2 thiophénol et 14,2 g (5.10^{-2} mole) d'acide stéarique. La température est portée à 110° C pendant deux heures. Après refroidissement, on hydrolyse, on filtre le solide, on l'extrait au chloroforme et on sèche. La présence du produit est mise en évidence par chromatographie sur couche mince.

Chlorure de n hexadécyloxy-6 benzo-1,3 thiazathiolium

Dans un ballon de 500 cm^3, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 18,5 g (5.10^{-2} mole) de chlohydrate de n hexadécyloxy-4 aniline et 50 cm^3 de benzène anhydre. On ajoute à température ambiante 60 g de monochlorure de soufre puis on chauffe à 70° C pendant 4 heures. On laisse refroidir, on rajoute 100 cm^3 de benzène anhydre et on laisse reposer une nuit. Le précipité orange qui s'est formé est filtré, séché et recristallisé dans l'éther. Le rendement est de 63 %.

Nitro-6 n heptadécyl-2 benzothiazole

Dans un ballon de 500 cm^3, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 100 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On refroidit à 10° C, on dissout 18,6 g (5.10^{-2} mole) de n heptadécyl-2 benzothiazole et on ajoute lentement entre 5 et 10° C 22 cm^3 d'acide nitrique fumant. On maintient sous agitation à 5° C pendant 30 minutes, puis le contenu du ballon est versé sur de la glace pillée (500 g). Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'acétone. On obtient 15 g (72 %) de produit nitré.

Amino-6 n heptadécyl-2 benzothiazole

Dans un ballon de 500 cm^3, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 100 cm^3 de méthanol, 8,4 g (2.10^{-2} mole) de nitro-6 n heptadécyl-2 benzothiazole et 40 g de chlorure stanneux. On ajoute lentement, en maintenant la température à 20° C, 80 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est porté à reflux 30 minutes, refroidi et versé dans 200 cm^3 d'eau froide. Le précipité est filtré, lavé avec une solution de soude diluée, puis à l'eau et séché. Le produit est recristallisé dans l'acétone. On obtient 6 g (77 %) d'amine.

Cyano-6 n heptadécyl-2 benzothiazole

Dans un bécher de 100 cm^3, refroidi à 0° C par un bain d'acétone-carboglace et contenant 10 cm^3 d'eau et 4 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, on dissout 1,94 g (5.10^{-3} mole) d'amino-6 n heptadécyl-2 benzothiazole. On ajoute, au moyen d'une seringue, une solution de 1 g de nitrite de sodium dans 2 cm^3 d'eau. Le mélange est ensuite versé dans une solution tiède de cuprocyanure de sodium. Celle-ci est préparée à partir de 3,7 g de sulfate de cuivre et 3,3 g de cyanure de sodium. Après 30 minutes, on rajoute du cyanure de sodium et on extrait à l'éther. La présence du produit est mise en évidence par chromatographie sur couche mince.

Hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole

Dans un bécher de 100 cm^3, refroidi à 0° C par un bain d'acétone-carboglace, contenant 10 cm^3 d'eau et 6,5 cm^3 d'acide sulfurique, on dissout 7,12 g (4.10^{-2} mole) d'amino-6 éthyl-2 benzothiazole. On ajoute, au moyen d'une seringue, une solution de 2 g de nitrite de sodium dans 5 cm^3 d'eau. Le mélange est agité pendant 10 minutes à 0° C puis versé dans une solution d'acide sulfurique (50 cm^3) et d'eau (50 cm^3) à 130° C. Après refroidissement, on neutralise jusqu'à Ph 6 par une solution de soude, on extrait à l'éther et on recristallise dans le toluène. Le rendement est de 1,6 g, soit 22 %.

n hexadécyloxy-6 éthyl-2 benzothiazole

Dans un ballon de 250 cm^3, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on porte à reflux pendant 20 heures un mélange de 60 cm^3 d'eau, 3,6 g (2.10^{-2} mole) d'hydroxy-6 éthyl-2 benzothiazole, 0,8 g de soude et 7,9 g (2.10^{-2} mole) de tosylate de n hexadécyle. Après refroidissement, on extrait au chloroforme, on sèche, puis le chloroforme est évaporé. Le produit est recristallisé dans l'acétone. Le rendement est de 6,6 g, soit 81 %.

n hexadécyloxy-2 phénol

Dans un ballon de un litre, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit 400 cm^3 d'eau dans lesquels on dissout 55 g (0,5 mole) de pyrocatéchol. On ajoute 4 g de soude et 40 g (0,1 mole) de tosylate de palmityle. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, on filtre le précipité, on le lave abondamment à l'eau, avec une solution diluée froide d'acide chlorhydrique, puis de nouveau à l'eau. On obtient un mélange contenant environ 85 % de monoéther et 15 % de diéther. Ils sont séparés par chromatographie liquide. Le rendement est de 24 g, soit 72 %.

n hexadécyloxy-3 salicylaldéhyde

- Formylation selon Reimer Tiemann

Dans un ballon de 250 cm^3, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 20 cm^3 d'éthanol et 20 cm^3 de pyridine dans lesquels on dissout 10 g (3.10^{-2} mole) de n hexadécyloxy-2 phénol. On ajoute rapidement une solution de 12 g de soude dans 40 cm^3 d'eau. On chauffe à 70-80° C et on ajoute 4 g de chloroforme. L'éthanol est distillé sous pression atmosphérique. Après refroidissement, on hydrolyse et on acidifie à Ph 6. On filtre le précipité, on le lave abondamment à l'eau et on le sèche. Une série de recristallisations dans l'éther permet d'obtenir une fraction enrichie. Le produit pur est séparé par chromatographie liquide. Le rendement est de 1,2 g, soit 11 %.

- Formylation selon Duff

Dans un ballon de 250 cm^3, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 10 g (3.10^{-2} mole) de n hexadécyloxy-2 phénol, 50 cm^3 d'acide acétique cristallisable et 18 g d'hexaméthylène tétramine. On porte à 100° C pendant 10heures. Après refroidissement, on hydrolyse le mélange dans l'eau glacée, on filtre le précipité, on le lave à l'eau et on le sèche. La séparation du produit est ensuite conduite comme dans la méthode précédente. Le rendement est de 0,9 g, soit 10 %.

Ester palmitique du carboxy-3 salicylaldéhyde

Dans un ballon de 250 cm^3, muni d'un décanteur Dean-Stark, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 8,3 g (5.10^{-2} mole) de carboxy-3 salicylaldéhyde, 150 cm^3 de benzène anhydre, 2 cm^3 d'acide sulfurique et 24,2 g (0,1 mole) d'alcool palmitique. Le mélange est porté à reflux pendant 15 heures. On laisse refroidir jusqu'à 50° C et on lave à l'eau tiède. Le benzène est évaporé, le solide obtenu est extrait plusieurs fois à l'éthanol. Le produit pur est séparé par chromatographie liquide. Le rendement est de 7 g, soit 18 %.

Ester palmitique du nitro-5 carboxy-3 salicylaldéhyde

Le mode opératoire est identique au précédent. La réaction a été réalisée sur 4,2 g (2.10^{-2} mole) d'acide pour obtenir 1,8 g d'ester, soit un rendement de 20 %.

n hexadécyloxy-4 salicylaldéhyde

Dans un ballon de 250 cm^3, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et chauffé au bain d'huile, on introduit 100 cm^3 d'eau, 14 g (10^{-1} mole) d'hydroxy-4 salicylaldéhyde, 2 g de soude et 20 g (5.10^{-2} mole) de tosylate de n hexadécyle. Le mélange est porté à 80° C pendant 10 heures. Après refroidissement, le milieu est acidifié à Ph 6 avec de l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée, l'éther évaporé et le solide obtenu est extrait au chloroforme à 10° C. Le chloroforme est évaporé. Le produit est obtenu par chromatographie liquide. Le rendement est de 23 %.

Quaternisation par l'iodure de méthyle

Dans la bombe d'un autoclave, on introduit 0,1 mole de benzothiazole et 0,5 mole d'iodure de méthyle. Le mélange est porté à 120° C pendant 15 heures. Après refroidissement, les produits sont extraits de la bombe à l'acétone. L'excès d'iodure de méthyle est évaporé. Le sel quaternaire de benzothiazolium est recristallisé dans l'acétone. Les rendements sont de 50 à 60 %.

Quaternisations par le tosylate de méthyle

Elles sont toutes réalisées dans les mêmes conditions. Dans un ballon de 100 cm^3 muni d'un piège désséchant, d'une agitation magnétique et chauffé au bain d'huile, on introduit 10^{-2} mole de benzothiazole et 10^{-2} mole de tosylate de méthyle. Le mélange est porté à 110° C pendant 8 heures. Le sel quaternaire de benzothiazolium est cristallisé dans l'acétone anhydre. Les rendements varient de 50 à 70 %.

Quaternisations par le tosylate de n-hexadécyle

Elles sont toutes réalisées dans les mêmes conditions. Dans un ballon de 100 cm^3, muni d'une agitation magnétique, d'un piège désséchant et chauffé au bain d'huile, on introduit 2.10^{-3} mole de benzothiazole et 2.10^{-3} mole de tosylate de n-hexadécyle. Le mélange est porté à 150° C pendant 48 heures. Le sel quaternaire de benzothiazolium est obtenu par cristallisation dans l'acétone ou par chromatographie liquide. Les rendements sont de 20 à 60 %.

Synthèses spiropyranniques

Nous avons utilisé le même mode opératoire pour toutes ces synthèses. Dans un ballon de 100 cm^3, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 50 cm^3 d'éthanol anhydre et des quantités équimoléculaires de sel quaternaire de benzothiazolium, d'aldéhyde salicylique et de pipéridine. Le mélange est porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le spiropyranne précipite ou est séparé par chromatographie liquide. Les rendements sont de 50 à 80 %.

TECHNIQUES DE SEPARATION, DE PURIFICATION ET D'IDENTIFICATION

Les applications envisagées pour les spiropyrannes à chaînes nécessitent des produits de haute pureté. Bien que difficile à définir, parce que fonction de la nature des impuretés éventuellement présentes, disons que, de toutes façons, la pureté doit être supérieure à 99,9 %. Cet impératif et la nature particulière des substrats préparés nous a conduit à nous pencher plus particulièrement sur les problèmes de purification et d'identification.

1 - Homogénéité de la longueur des chaînes

L'acide commercialement qualifié de stéarique est en fait un mélange de 60 % d'acide stéarique en C_{18} et 40 %. d'acide palmitique en C_{16}. Ce mélange est pratiquement très difficile à séparer. Aussi, les produits "stéariques" ou "palmitiques" que l'on trouve dans le commerce sont-ils toujours des mélanges en proportions variables de C_{16} et de C_{18}. Nous avons pu obtenir de la "Stéarinerie DUBOIS et FILS" de l'acide stéarique et de l'acide palmitique vendu pour 99,5 %. de pureté. Nous avons contrôlé la pureté de ces produits par deux méthodes :

- par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques de ces deux acides ;
- par spectrométrie de masse.

Ces deux techniques montrent qu'avec la précision des mesures faites, la pureté de ces acides est probablement un peu inférieure à celle annoncée, mais reste néanmoins dans des limites acceptables. Il est intéressant de noter qu'aucun des moyens d'analyse courante ne nous a permis de déceler de traces d'impuretés de nature différente.

Nous avons donc utilisé ces acides comme produits de départ à l'exclusion de tout autre. Les autres intermédiaires "gras" ont été préparés à partir de ces acides.

2 - Séparations et purifications des composés portant des chaînes grasses

Les distillations ne sont généralement pas praticables sur ces produits. Ceux-ci étant le plus souvent solides à température ambiante, les cristallisations semblent mieux appropriées. Cette technique est effectivement très efficace lorsqu'on veut séparer un produit portant une ou plusieurs chaînes grasses d'autres produits n'en contenant pas. Cependant, lorsque les produits à séparer sont tous deux substitués par des chaînes, on observe, sauf dans certains cas particuliers, un taux de coprécipitation très important. Dans ces conditions, l'obtention d'un produit pur conduit à des pertes considérables. Aussi cette méthode n'est-elle applicable que pour des intermédiaires relativement faciles à préparer en quantités importantes. Notons encore que ces produits précipitent sous forme de cires qu'il est souvent très difficile de filtrer.

L'extraction par solvants sélectifs permet généralement de résoudre de tels problèmes. En pratique cependant, on observe que deux produits différents, portant chacun des chaînes grasses, ont le plus souvent des solubilités très voisines, aussi est-il très difficile de trouver des solvants ayant un taux de sélectivité suffisant... Notons encore que nombre de ces produits sont d'excellents savons, ce qui entraîne fréquemment la formation d'émulsions qu'il est très délicat de casser en conservant une bonne sélectivité.

En fait, la méthode de séparation de choix des substrats portant des chaînes grasses s'est révélée être la chromatographie en phase liquide sur gel de silice. Elle présente l'inconvénient d'être assez longue à mettre en oeuvre, surtout lorsqu'on a besoin de quantités importantes de produit. Mais elle a l'avantage d'être, sauf rares exceptions, toujours applicable aux produits à chaîne, de permettre de travailler pratiquement sans pertes et surtout de donner des produits de grande pureté. Nous l'avons abondamment utilisée. En particulier toutes les analyses d'identification (sauf celles concernant les sels quaternaires) ont été faites sur des produits purifiés par cette technique. Les spiropyrannes à chaînes grasses obtenus ont également été purifiés ainsi.

Nous donnons au paragraphe , 4 la description du matériel que nous avons utilisé.

3 - Identification des produits portant des chaînes grasses

L'identification de tels composés pose également des problèmes particuliers. En résonance magnétique nucléaire, le nombre considérable des hydrogènes paraffiniques, par rapport aux autres, entraîne souvent des difficultés d'enregistrement, les hydrogènes fonctionnels étant en concentration relativement faible, les pics correspondants sont mal différenciés du bruit de fond. D'autre part, il faut remarquer que les produits analysés par cette technique doivent être très purs. En effet, il suffit par exemple que le composé SP_{12} contienne 3,7 % en poids d'acétone pour que le pic correspondant aux hydrogènes de l'acétone soit de même taille que le pic des hydrogènes du groupe méthoxy. Aussi n'avons-nous utilisé cette méthode que dans certains cas favorables.

Les spectres présentés au chapitre 3 ont été réalisés sur appareil VARIAN HA 100.

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse pour vérifier la nature de certains composés. Cependant, nous avons été rapidement limité par les masses moléculaires trop importantes de nos produits. Le composé SP_{128} par exemple, de poids moléculaire 941, ne donne aucun spectre interprétable sur l'appareil MS9 A.E.I.

Pour ces substrats, nous avons réalisé des mesures de masse moléculaire sur un osmomètre à tension de vapeur KNAUER.

La microanalyse nous a été relativement peu utile parce que trop imprécise, là encore, les produits doivent être extrêmement purs pour qu'on obtienne des résultats concordants.

Il en est de même de la spectrophotométrie infra-rouge. Cependant, cette technique utilisée en routine sur un appareil PERKIN-ELMER INFRACORD nous a été très utile pour vérifier rapidement la présence de chaînes grasses dont les bandes à 2940 et 2960 cm^{-1} sont toujours très nettes.

En pratique, la méthode analytique la plus efficace s'est révélée être la spectrophotométrie ultraviolette. En effet, les chaînes saturées étant parfaitement transparentes en ultra-violet, les produits substitués par de telles chaînes doivent avoir les mêmes réponses que les produits substitués par des groupements méthyle.
Nous avons effectivement pu vérifier, comme J. SONDERMANN (26), que les longueurs d'ondes d'absorption et les coefficients d'extinction restaient pratiquement inchangés. La plupart des composés préparés absorbant dans l'ultra-violet et les spectres de leurs analogues sans chaînes ayant déjà été publiés, on comprend que cette méthode nous ait été particulièrement utile pour identifier rapidement les produits obtenus à chaque étape. Nous avons utilisé en routine un appareil PERKIN-ELMER U-V 137.

Les faibles quantités de produits nécessaires à l'enregistrement d'un spectre nous ont permis d'associer cette méthode d'identification aux méthodes de séparation par chromatographie sur couches minces. Nous avons ainsi le plus souvent utilisé la méthode générale suivante :

A la fin d'une étape quelconque, les divers produits présents dans le milieu réactionnel sont séparés par chromatographie sur couche mince. Les taches correspondant aux divers produits sont grattées. Ceux-ci sont extraits de la silice par un solvant qui permet de les identifier par spectrométrie ultra-violette. Au cas où un doute subsisterait quant à la présence d'une chaîne grasse, une chromatographie préparative sur plaque en couche plus épaisse permet d'obtenir suffisamment de produit pour réaliser un spectre infra-rouge.

Une telle méthode se révèle très utile pour identifier les produits à chaîne grasse formés à chaque étape ainsi que pour suivre les purifications par recristallisation ou par solvants sélectifs.

4 - Appareillage utilisé

Les chromatographies sur couches minces ont été réalisées sur plaques de 0,1 mm d'épaisseur de silice MERCK HF_{254}. Les

révélations sont faites sous une lampe ultra-violette comportant un filtre sélectif à 254 nm. Les chromatographies liquides ont été réalisées dans des colonnes en verre de 1 pouce de diamètre et de longueur 60 cm ou 1 m sur silice MERCK H.
La technique utilisée était à courant ascendant, l'éluant étant injecté par une pompe doseuse. La pression de travail,en régime établi, était de 3 Kg/cm^2 sur les colonnes de 60 cm et 4 Kg/cm^2 sur les colonnes de 1 m. La récupération des produits a été réalisée sur un collecteur de fraction LKB "Radi Rack". Les charges traitées étaient de 4 g par passage.

Nous avons également utilisé l'appareil PERKIN-ELMER UV 137 comme détecteur en sortie de colonne. Pour cela, cet appareil était équipé de cuves à circulation, à cales d'épaisseur variables, du système d'amplification PERKIN-ELMER ORDINATE SCALE EXPENSION et d'un enregistreur en continu. Pratiquement, la solution éluée traverse une cuve dont l'épaisseur est choisie de façon à ce qu'aux concentrations maximales, l'absorption limite tolérée par le détecteur ne soit pas atteinte. L'autre cuve contient l'éluant pur comme référence. La longueur d'onde de travail est sélectionnée par la position du tambour du spectrophotomètre, la variation de densité optique à cette longueur d'onde est enregistrée sur l'enregistreur annexe. Notons que les variations de concentrations au cours du temps sont généralement suffisamment faibles pour permettre de réaliser, en même temps, un spectre ultra-violet complet de chacun des produits dont on note l'apparition par la variation de densité optique.

CARACTERISTIQUES ANALYTIQUES

1°/ Caractéristiques physiques

Nous avons rassemblé dans les tableaux suivants les principales caractéristiques physiques des produits nouveaux que nous avons préparés : points de fusion, éluant et Rf de chromatographie en couche mince, ainsi que les résultats de micro-analyse et les poids moléculaires mesurés de certains produits.

BENZOTHIAZOLES

R_2	R_6	Pt. f.	Eluant	Rf.	Form. brut.	C	H	N	P.M. calc.	PM.trouv.
						Cal/Trouvé				
$C_{17}H_{35}$	H	39	$CHCl_3$	0,83	$C_{24}H_{39}NS$	77,3	10,5	3,76	373	387 ± 20
						77,26	10,25	3,53		
$C_{17}H_{35}$	NO_2	80	$CHCl_3$	0,80	$C_{24}H_{38}O_2N_2S$				418	
$C_{17}H_{35}$	NH_2	87	$CHCl_3$	0,25	$C_{24}H_{40}N_2S$	74,4	10,3	7,22	388	
						74,19	10,3	6,98		
C_2H_5	$OC_{16}H_{33}$	57	ØH	0,35	$C_{25}H_{41}ONS$				403	
$C_{17}H_{35}$	OCH_3		$CHCl_3$	0,48	$C_{25}H_{41}ONS$				403	
$C_{17}H_{35}$	CN		$CHCl_3$ 95 acétone 5	0,37	$C_{25}H_{38}N_2S$				398	

SELS DE BENZOTHIAZOLIUM

R_2	R_3	R_6	A^-	Pt. F.	Eluant	Rf
C_2H_5	$C_{16}H_{33}$	H	TsO			
$C_{17}H_{35}$	CH_3	H	I	150		
$C_{17}H_{35}$	CH_3	NO_2	TsO			
C_2H_5	CH_3	$OC_{16}H_{33}$	TsO	118		
$C_{17}H_{35}$	$C_{16}H_{33}$	H	TsO		BuOH	0,84
C_2H_5	$C_{16}H_{33}$	$OC_{16}H_{33}$	TsO		BuOH	0,72

SALICYLALDEHYDES

X_3	X_4	X_5	Pt. F.	Eluant	Rf
$OC_{16}H_{33}$	H	H	47	$CHCl_3$	0,82
$CO_2C_{16}H_{33}$	H	NO_2	45	CCl_4	0,48
H	$OC_{16}H_{33}$	H	51	CCl_4	0,38

SPIROPYRANNES

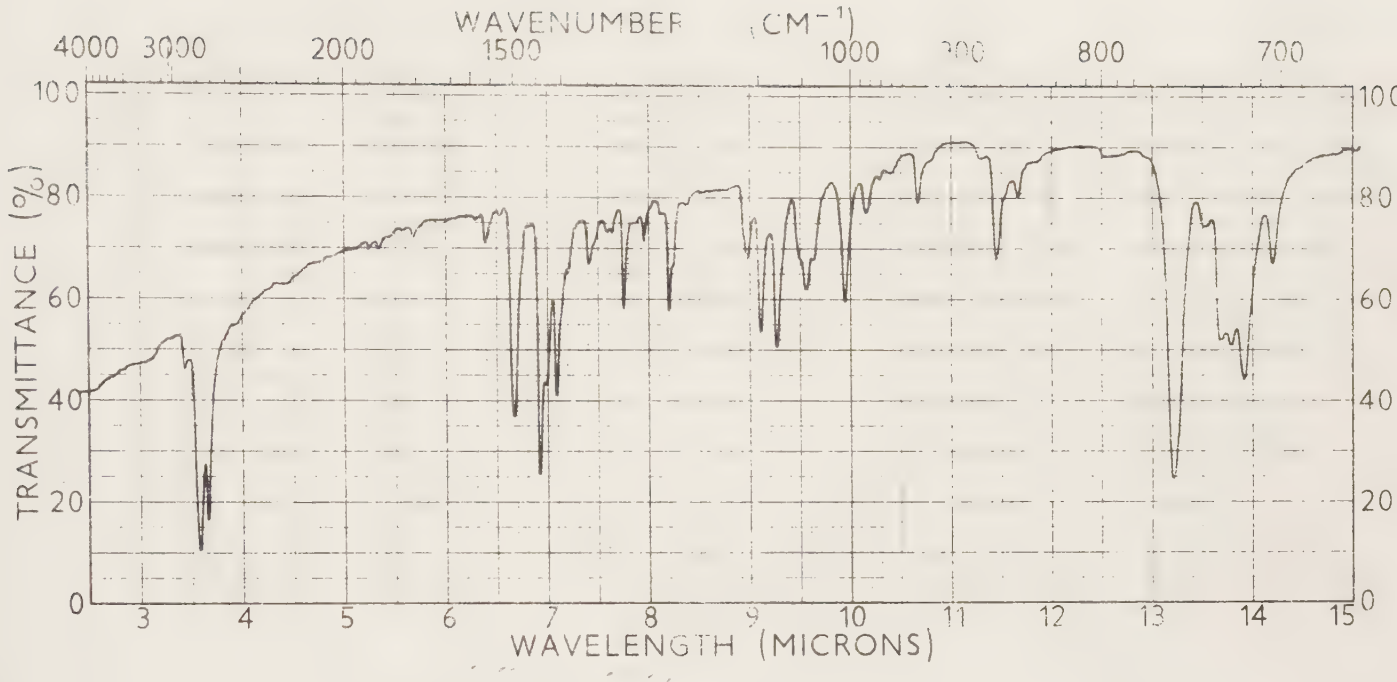
COMPOSE	Pt. F.	Eluant	Rf	Form. Brut.	C calc / Trouvé	H calc / Trouvé	N calc / Trouvé	Poids M. calc.	Poids M. Trouvé
SP_1	89	$CHCl_3$ 9 Acét. 1	0,83	$C_{33}H_{46}O_4N_2S$	70 69,76	8,13 8,09	4,95 5,18	566	580 ± 30
$SP_{1'}$	84	$CHCl_3$	0,73	$C_{32}H_{44}O_3N_2S$				536	
SP_2	78	$CHCl_3$	0,57	$C_{33}H_{46}O_4N_2S$				566	
SP_3	84	$CHCl_3$ 9 Acét. 1	0,56	$C_{34}H_{48}O_5N_2S$	68,5 68,20	8,05 8,06	4,7 4,77	596	
SP_4	97	$CHCl_3$	0,47	$C_{33}H_{45}O_6N_3S$				611	
SP_{12}	61	$CHCl_3$ 99 Acét. 1	0,72	$C_{48}H_{76}O_4N_2S$	74,3 73,78	9,8 9,65	3,6 3,63	776	770 ± 30
SP_{27}	44	CCl_4 6 $CH Cl_3$ 4	0,35	$C_{48}H_{77}O_2NS$				731	
SP_{128}	41	CCl_4	0,50	$C_{63}H_{107}O_2NS$				941	960 ± 40
SP_{237}	56	$CHCl_3$	0,52	$C_{64}H_{109}O_3NS$				971	

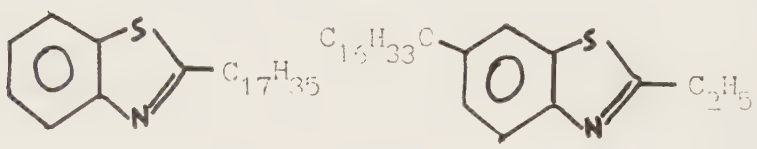
2°/ Spectrophotométrie Infra-Rouge

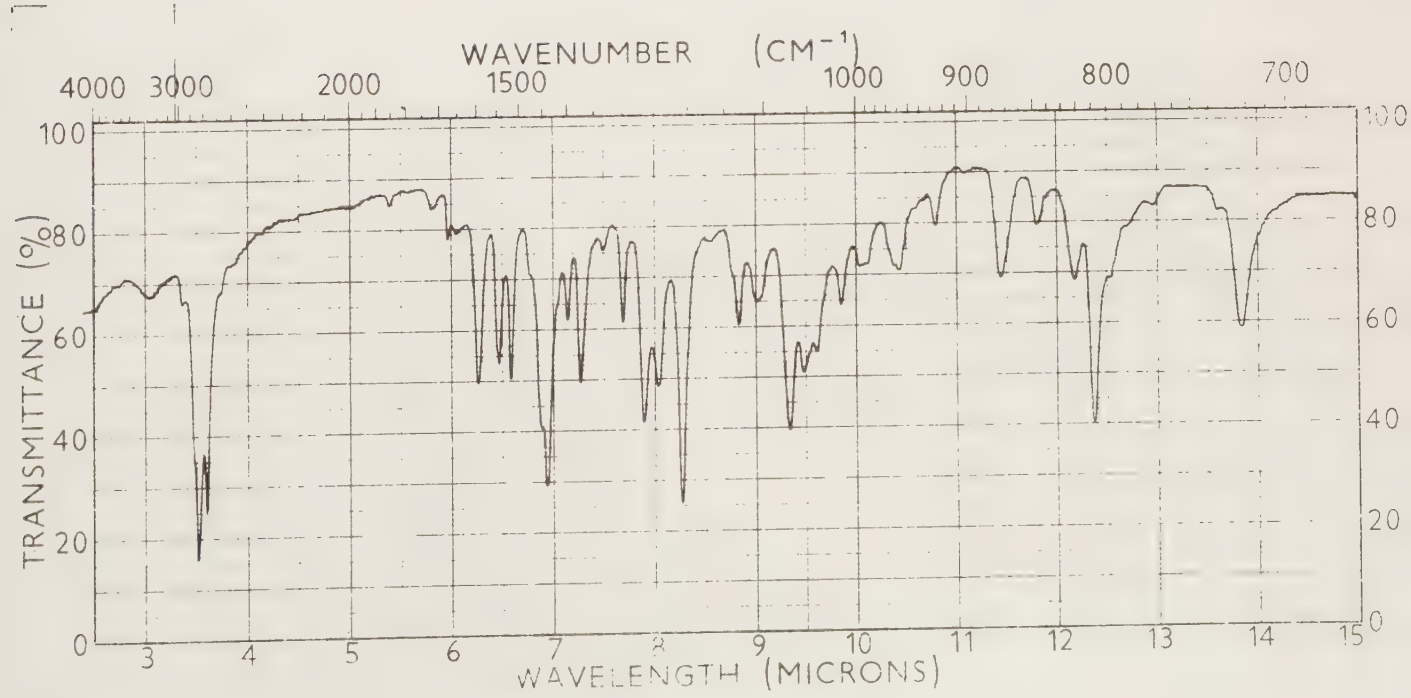
Nous présentons les spectres infra-rouges des benzothiazoles et des spiropyrannes nouveaux que nous avons préparés ainsi qu'un spectre de sel quaternaire de benzothiazolium et un spectre d'aldéhyde salicylique à titre d'exemple.

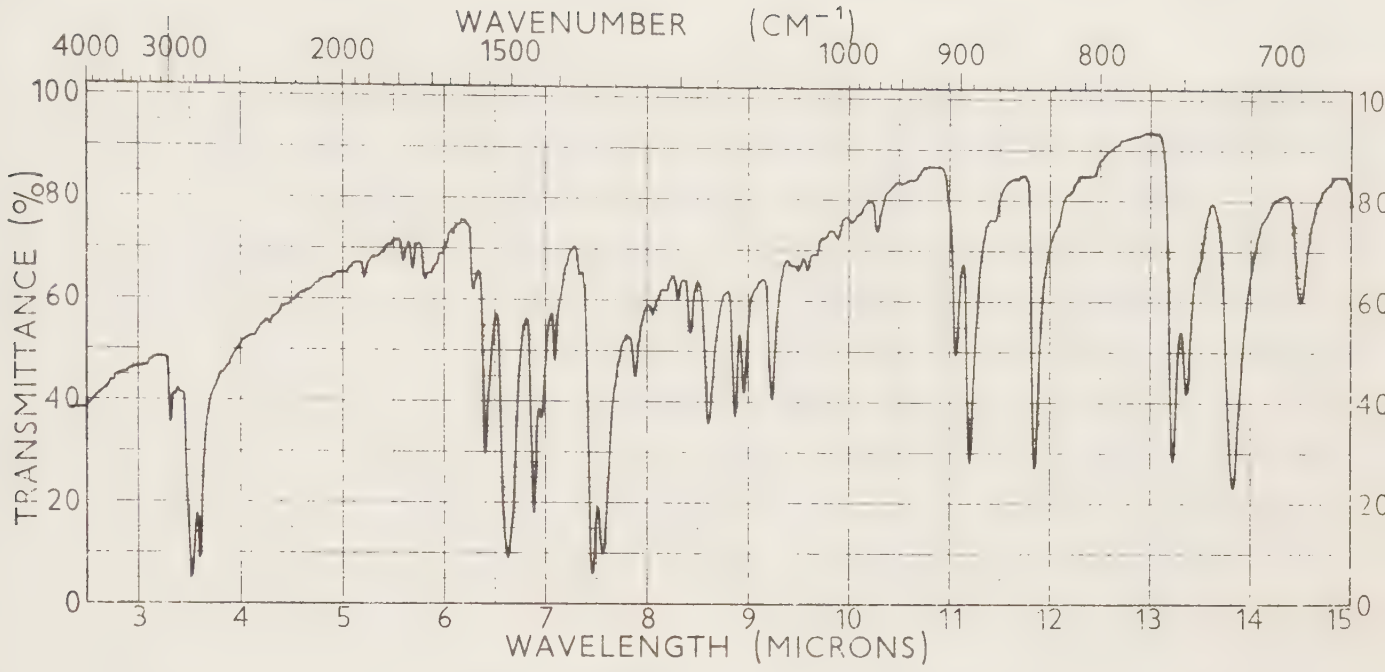
D'une façon générale, ces spectres sont assez semblables, aux bandes des méthylènes aliphatiques près, aux spectres des mêmes produits sans chaînes. Les spectres de vibration du benzothiazole et de diverses bases benzothiazoliques ont fait l'objet d'une étude détaillée au Centre Technique de Spectrométrie Infrarouge (34, 35).

Actuellement, dans ce même centre, E. DAVIN et G. DAVIDOVICS ont entrepris une étude complète des spiropyrannes benzothiazoliniques.

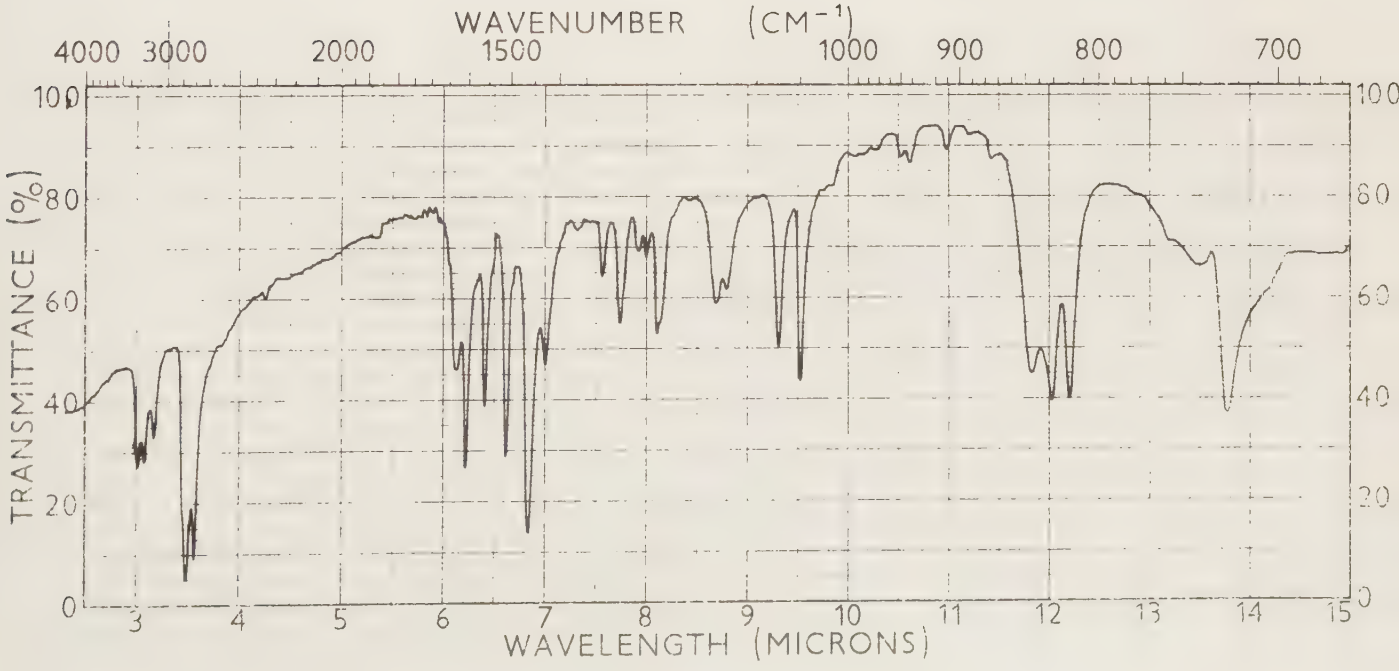

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

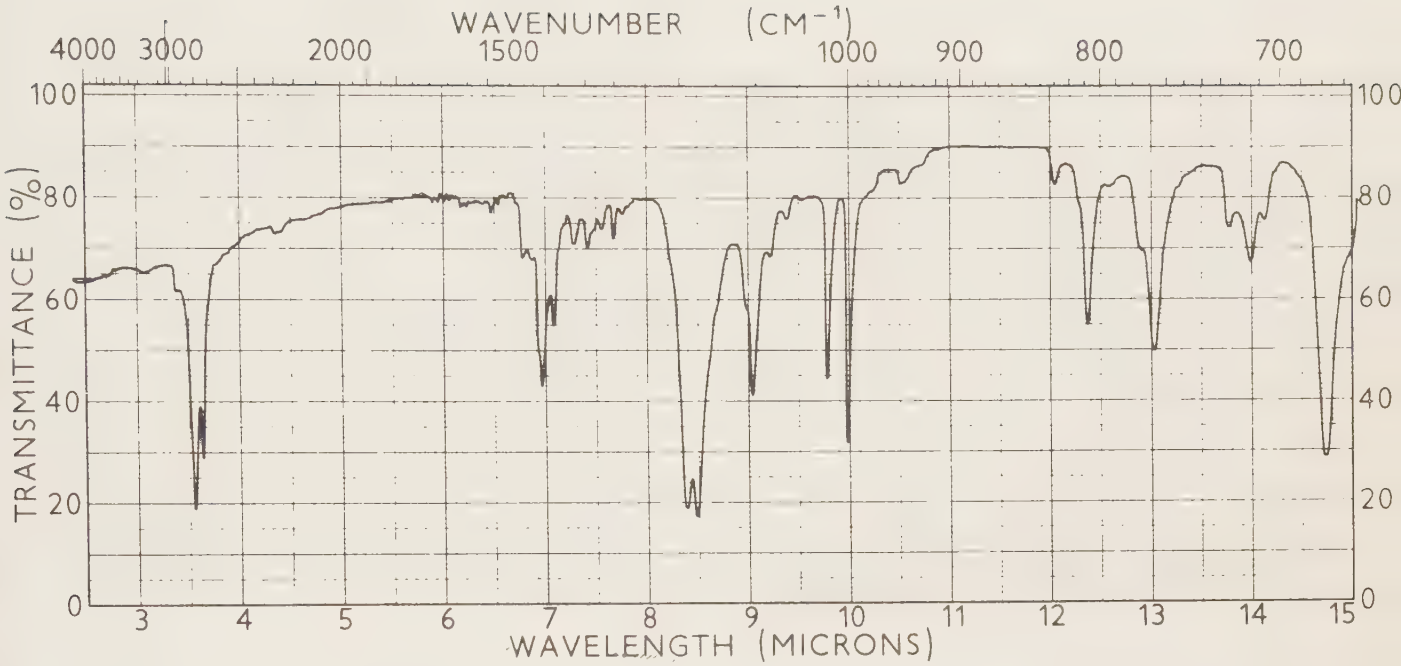

S
O
N
C17H35
C16H33C
S
O
N
C2H5


WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

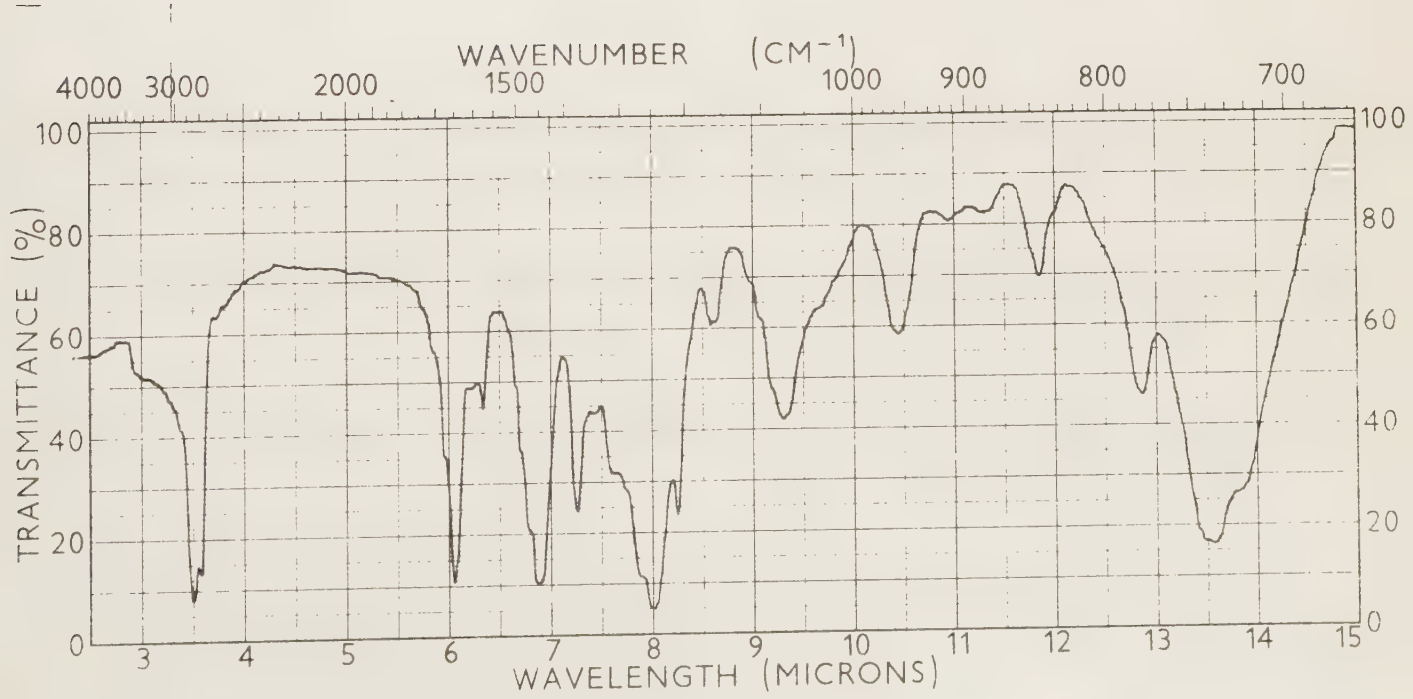

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

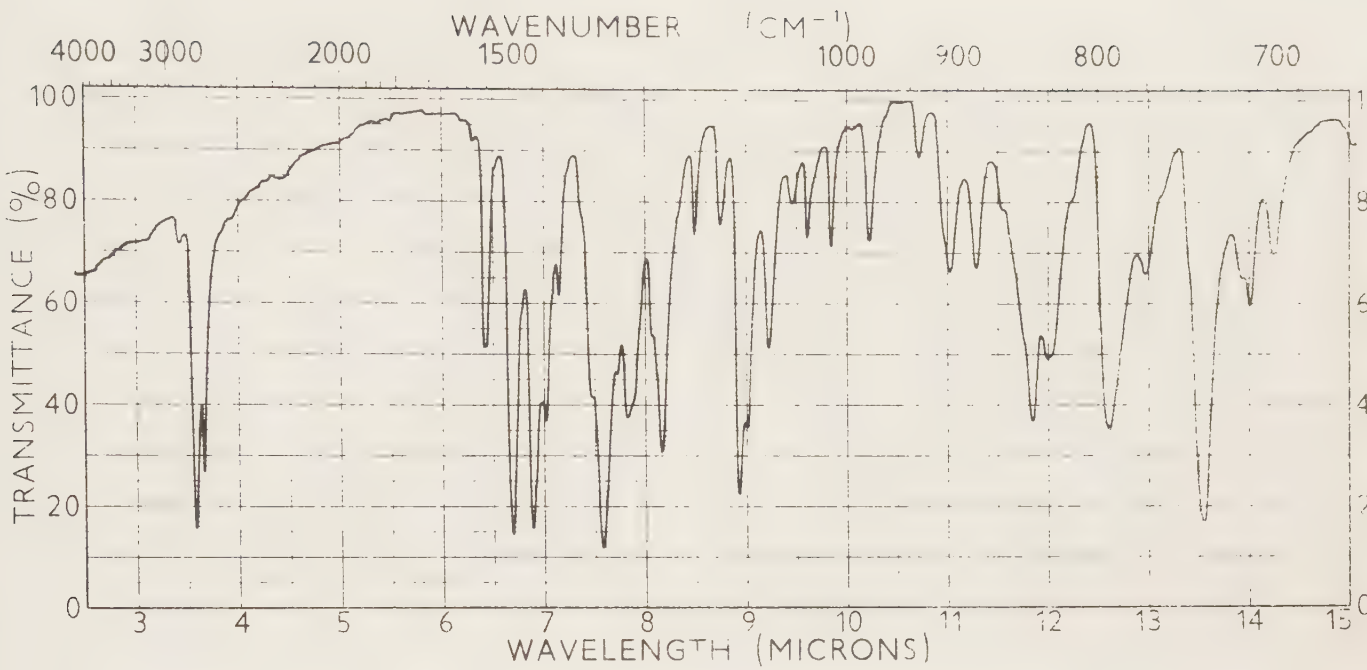
O2N
S
N
S
N

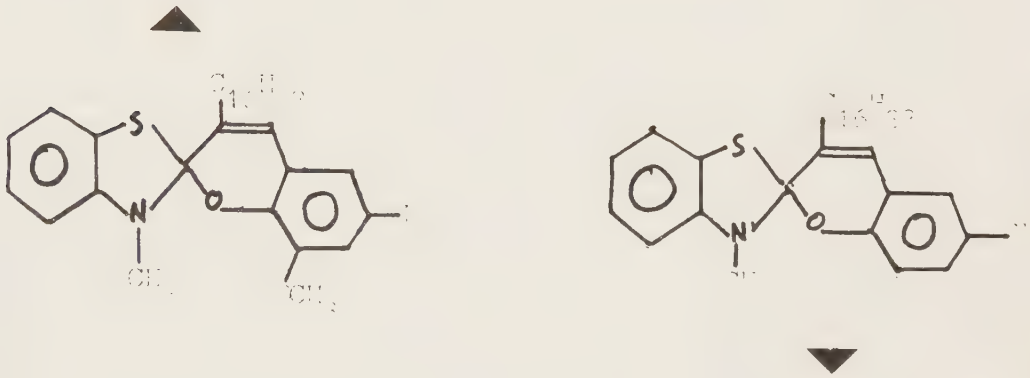

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

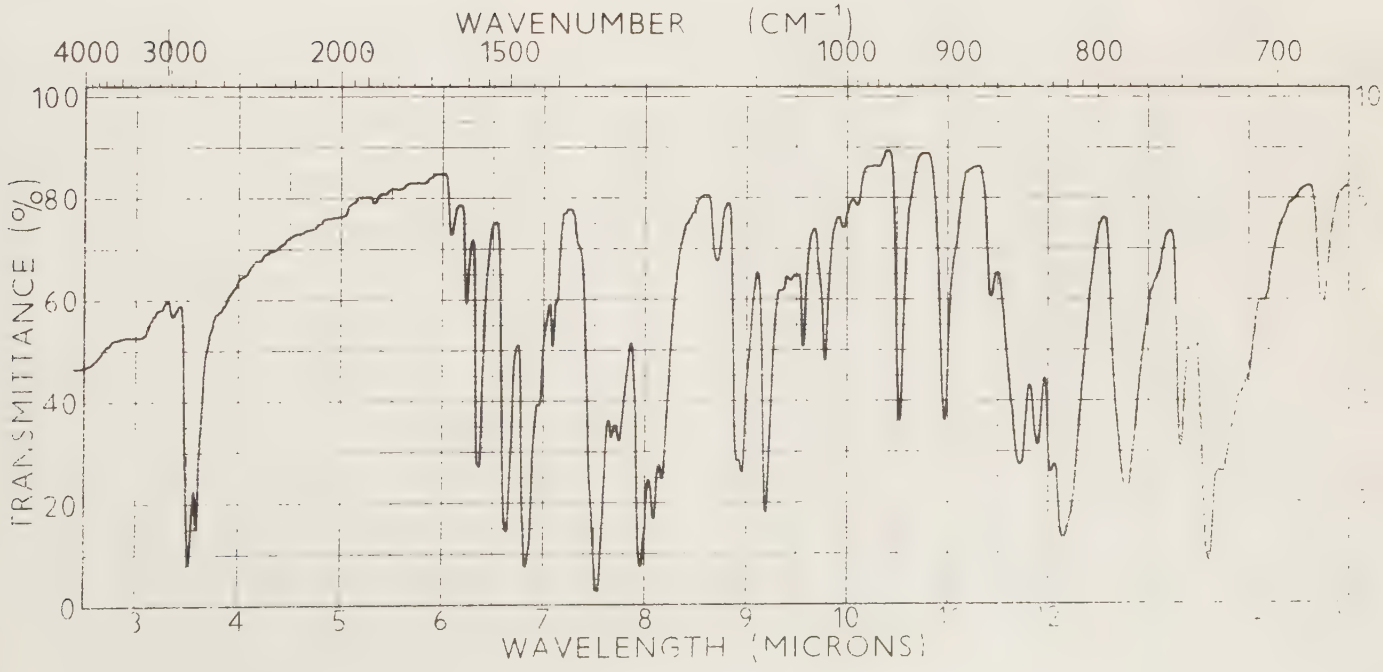

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

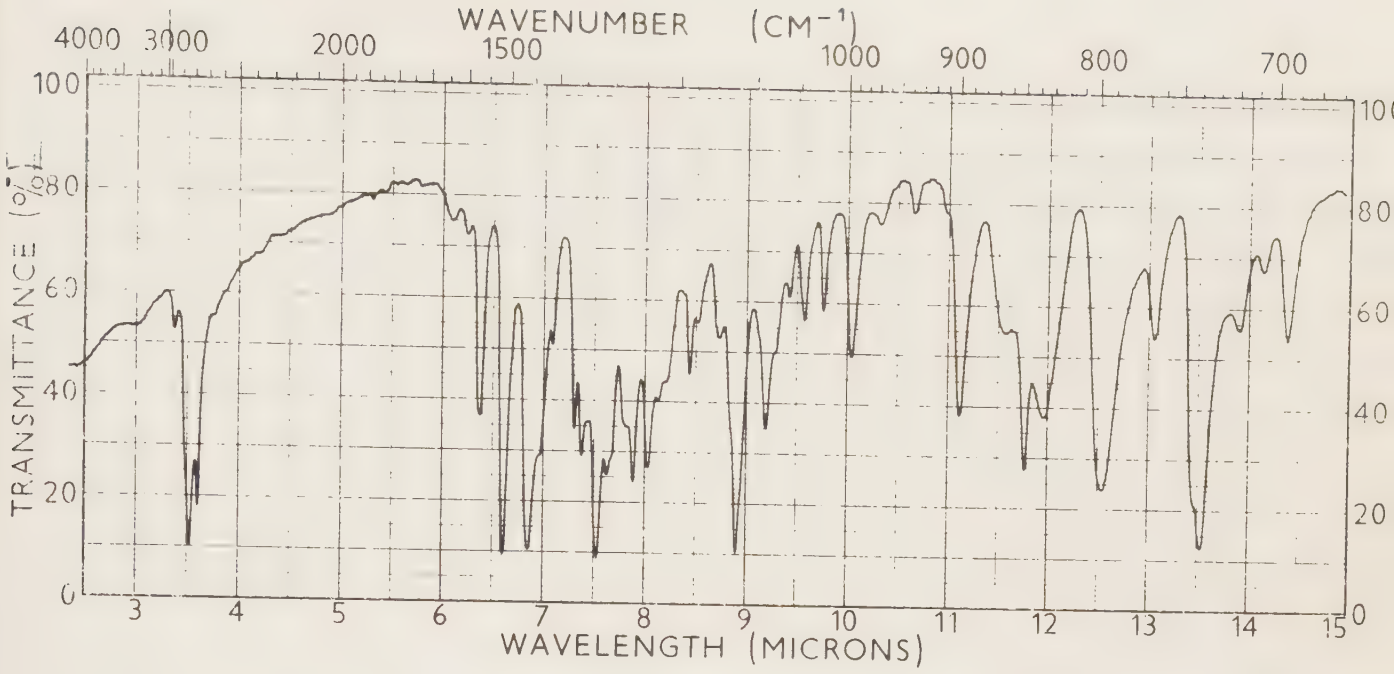
S
N

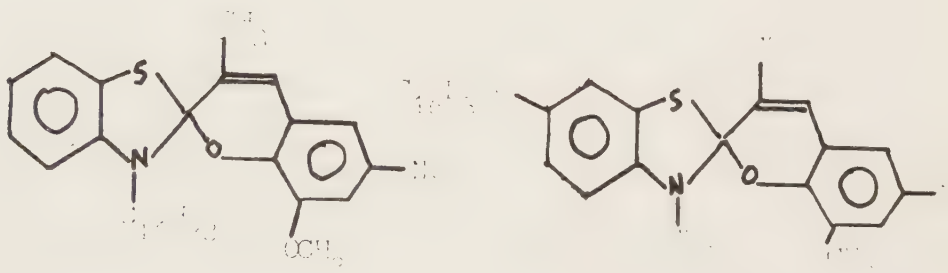

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

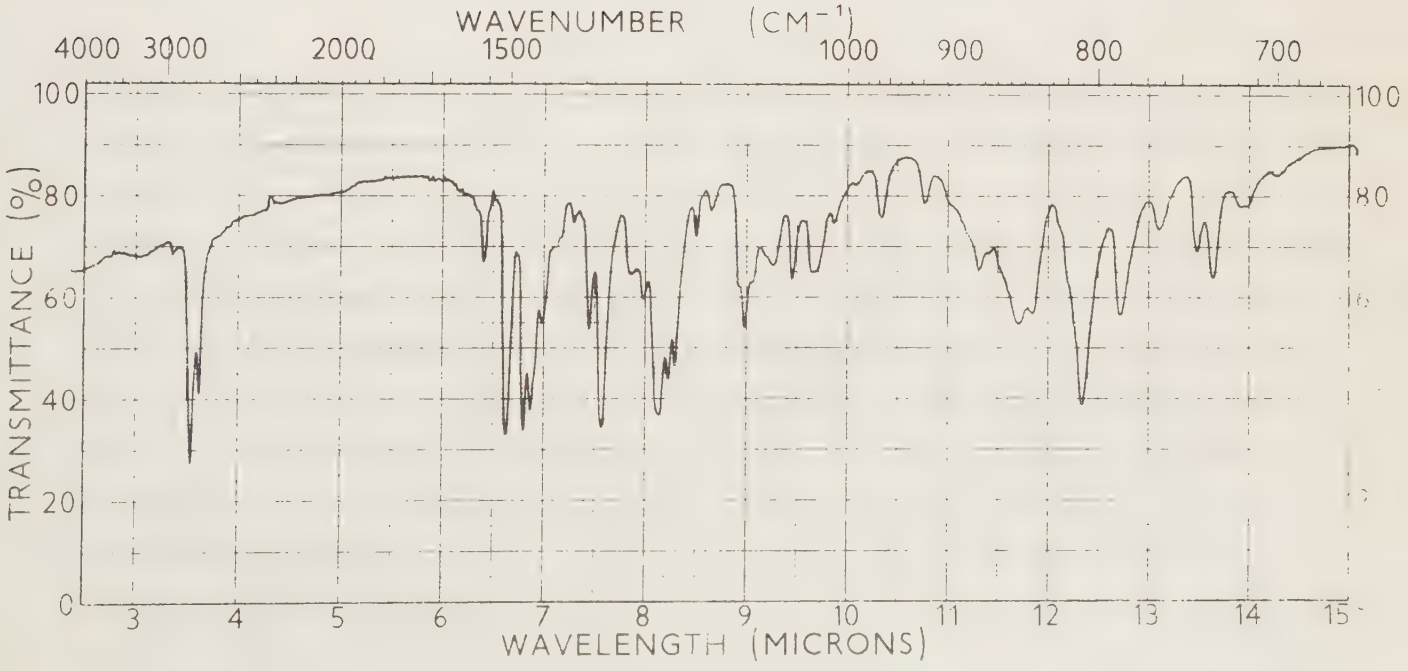

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

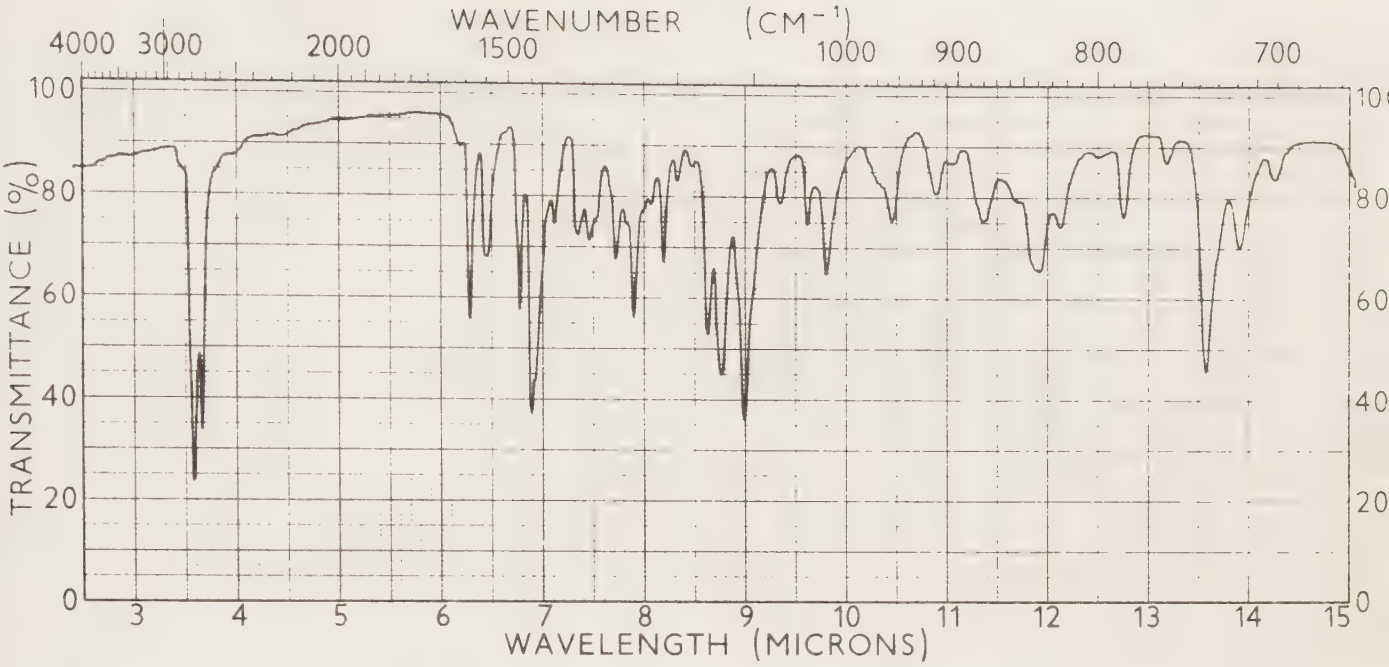

S
O
N
O
CH₃
CH₃
S
O
N
O

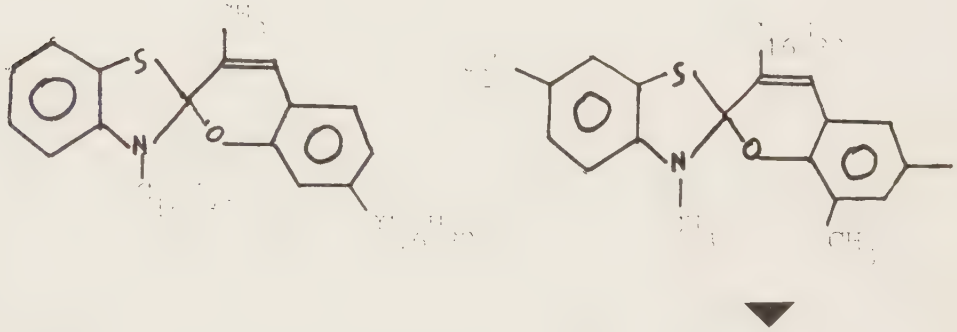

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10
WAVELENGTH (MICRONS)

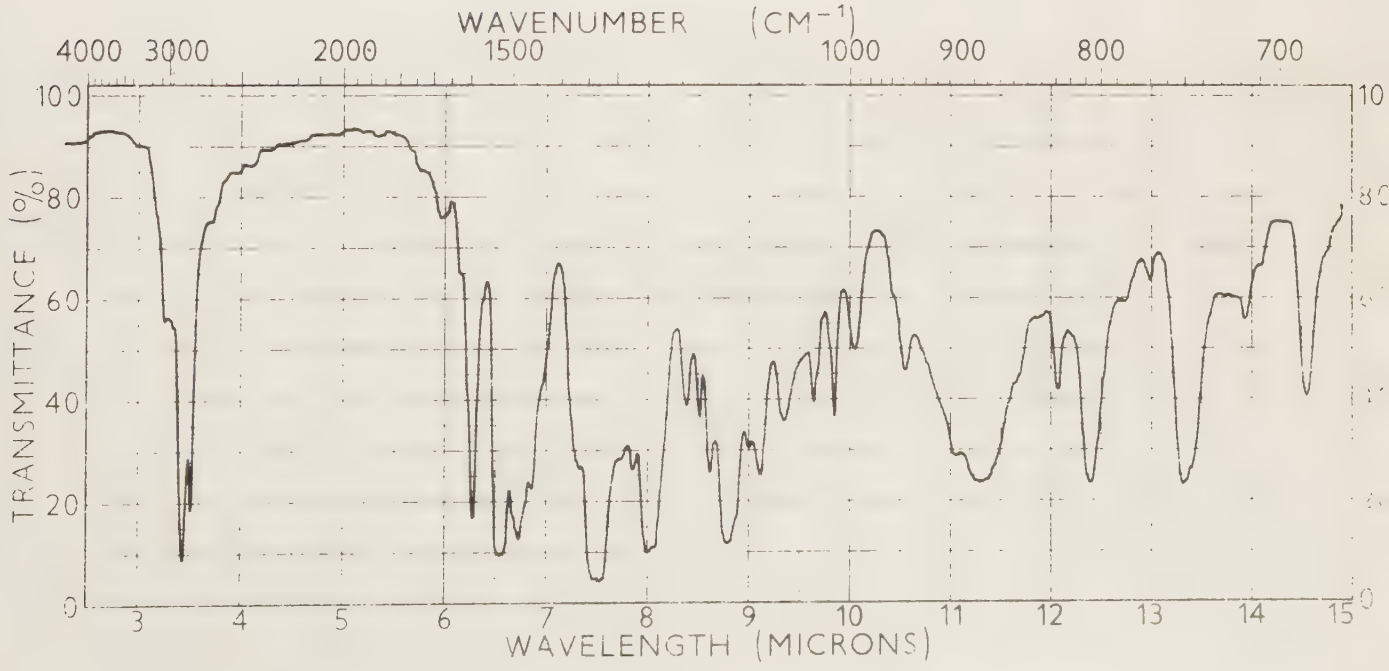

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

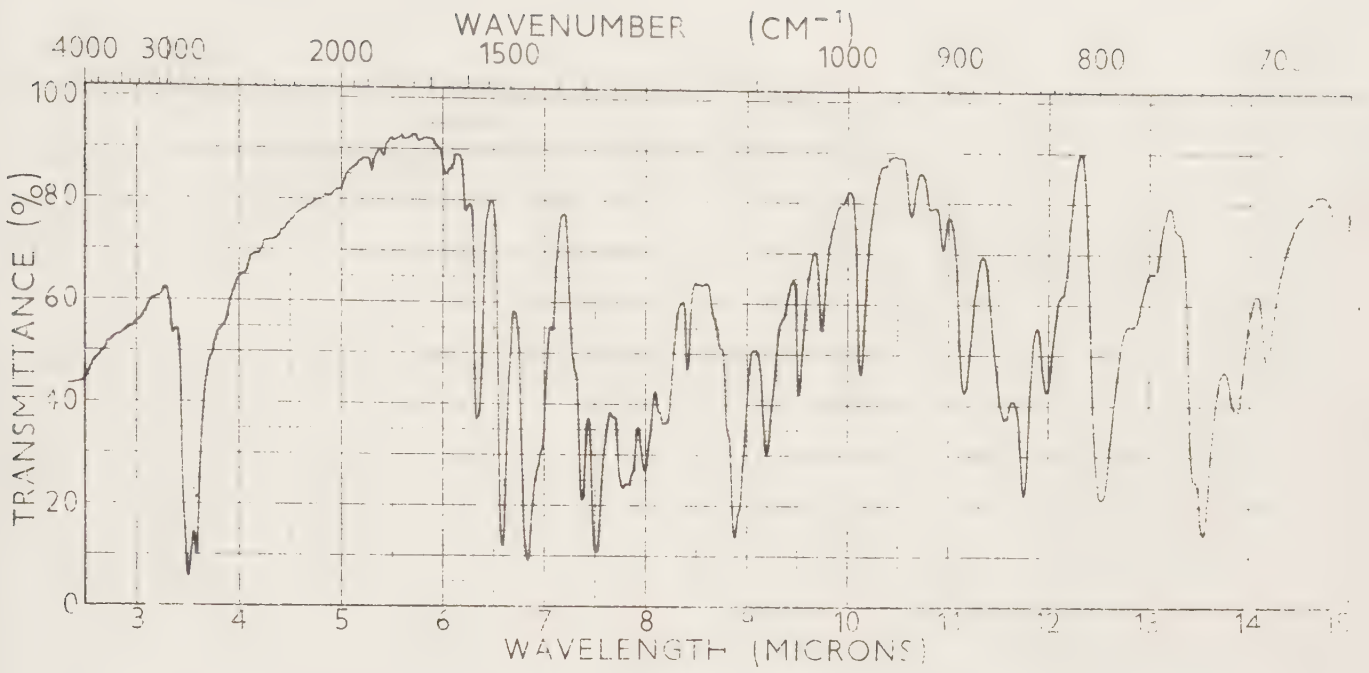

S
N
O
OCH₃

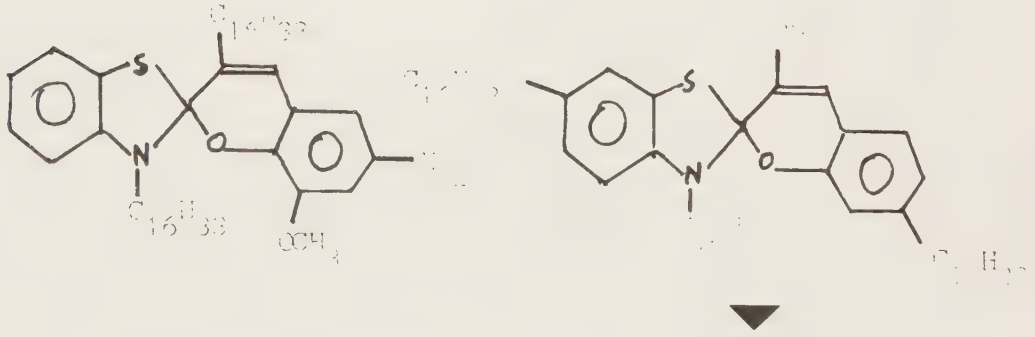

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

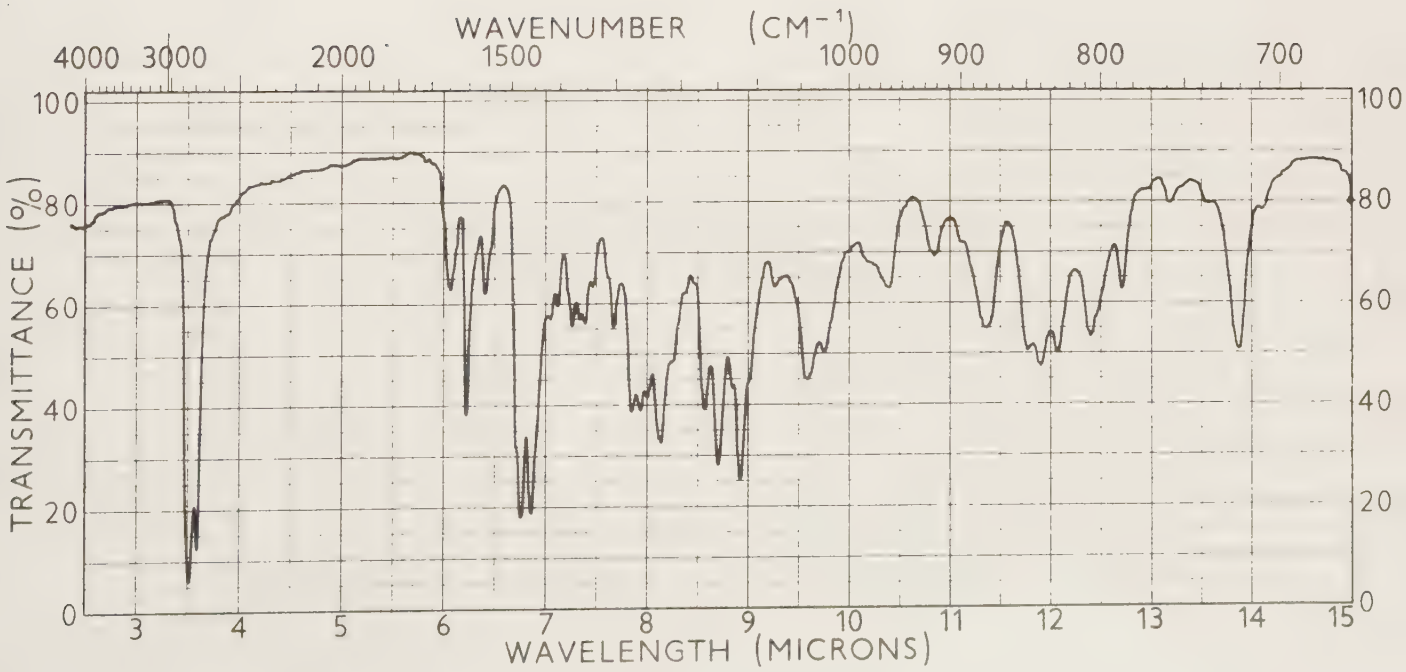

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

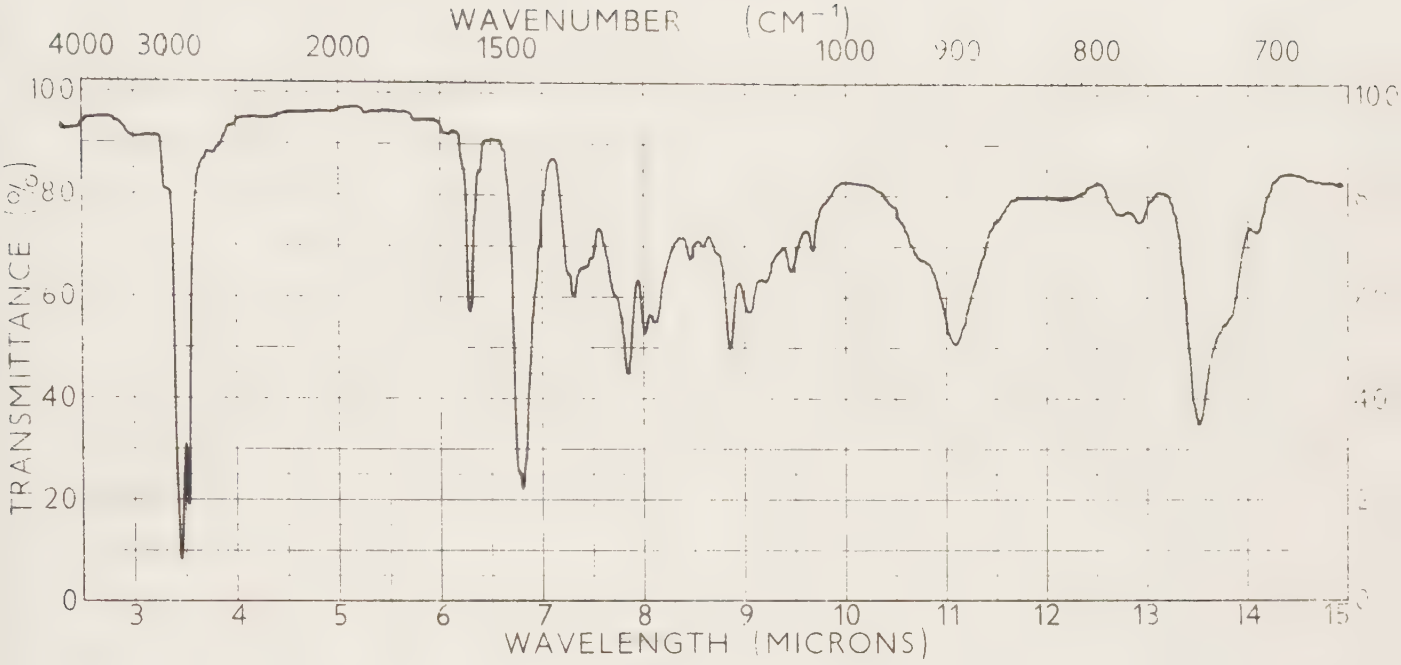

S
N
O
S
N
O

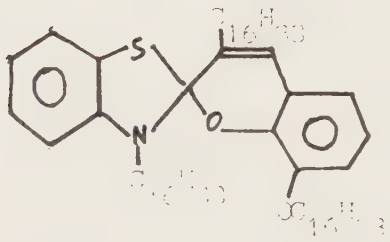

WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)


WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)




WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)


WAVENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
100
80
60
40
20
0
TRANSMITTANCE (%)
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)


S
N
O

3°/ Spectrophotométrie ultra-violette

Les caractéristiques des produits préparés sont rassemblées dans les tableaux suivants. Les longueurs d'ondes d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction moléculaires sont pratiquement identiques à ceux de leurs analogues sans chaînes.

BENZOTHIAZOLES

R_2	R_6	Solvant	λ max. en mμ / $\varepsilon .10^3$
$C_{17}H_{35}$	H	$CH Cl_3$	254 285 295 7,25 1,55 1,30
$C_{17}H_{35}$	NO_2	$CH Cl_3$	244 301 10,5 12,8
$C_{17}H_{35}$	NH_2	$CH Cl_3$	246 284 6,75 9,5
C_2H_5	$OC_{16}H_{33}$	Et OH	230 (241) 270 283 299 9,7 8,3 8,3 4,4 2,6
$C_{17}H_{35}$	OCH_3	Et OH	230 (241) 270 283 299
$C_{17}H_{36}$	CN	Et OH	225 264 270 295 306

Sels de Benzothiazolium

R_2	R_3	R_6	A	Solvant	λ max en mμ / $\varepsilon . 10^3$
C_2H_5	$C_{16}H_{33}$	H	TsO	Et OH	217 (228) 238 278 10,85 4,13 4,63 3,28
$C_{17}H_{35}$	CH_3	H	I	Et OH	219 252 284 294 362 19,73 3,63 2,16 2,17 0,84
$C_{17}H_{35}$	CH_3	NO_2	TsO	Et OH	223 (238) 280 396
C_2H_5	CH_3	$OC_{16}H_{33}$	TsO	Et OH	217 254 303 14,63 5,44 4,96
$C_{17}H_{35}$	$C_{16}H_{33}$	H	TsO	Me OH	218 (228) 238 278 10,82 4,12 4,61 3,25
C_2H_5	$C_{16}H_{33}$	$OC_{16}H_{33}$	TsO	Et OH	217 254 303

SALICYLALDEHYDES

X_3	X_4	X_5	Solvant	λ max en mμ
$OC_{16}H_{33}$	H	H	Et OH	228 265
$CO_2C_{16}H_{33}$	H	NO_2	Et OH	234 308
H	$OC_{16}H_{33}$	H	Et OH	(222) 235 281 316

SPIROPYRANNES

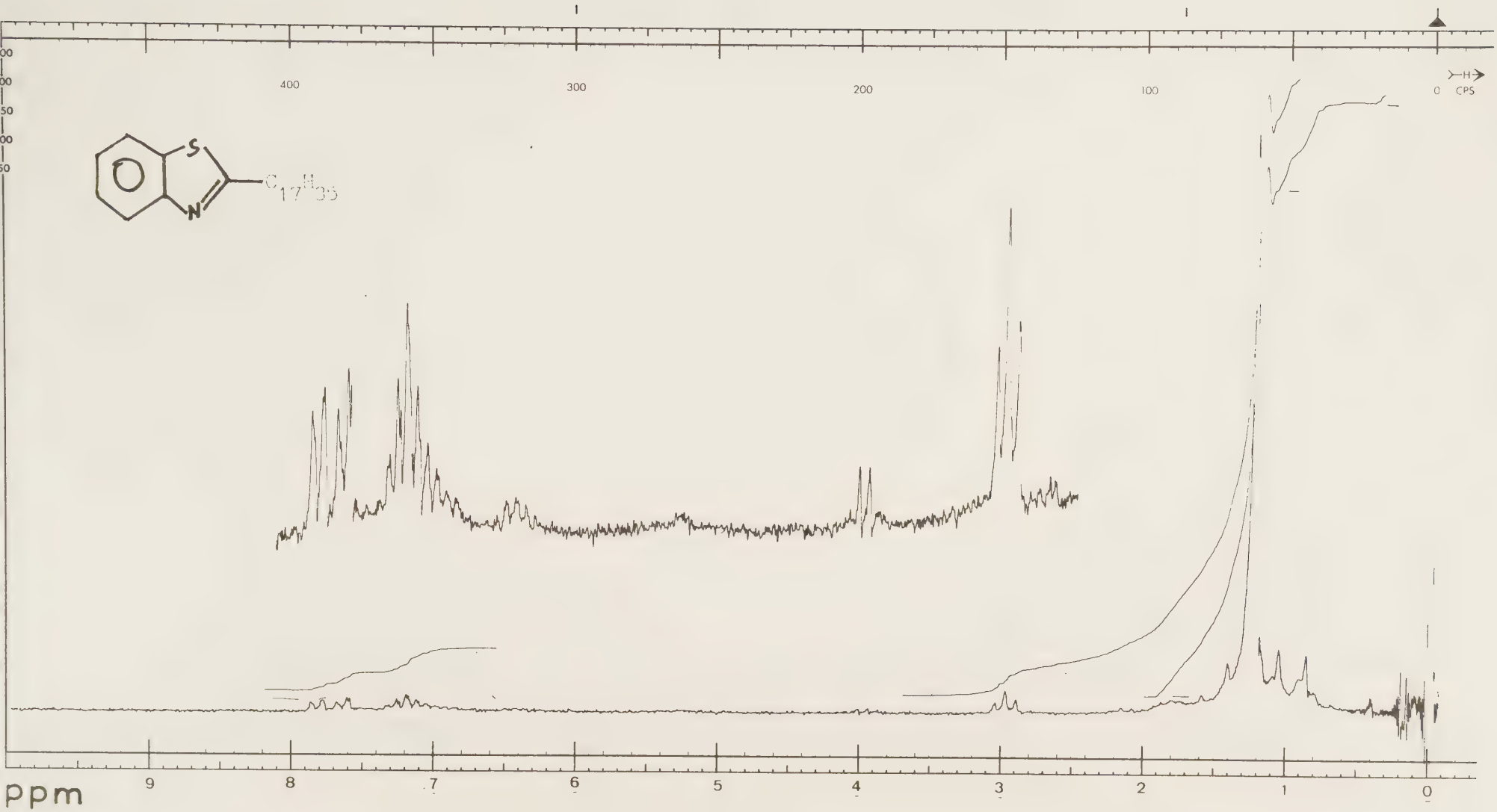
Composé	Solvant	λ max. en mμ / $\varepsilon \cdot 10^3$				
SP_1	n Heptane	224 41,19	255 25,41	338 8,82		
$SP_{1'}$	n Heptane	223	265	304	(335)	
SP_2	n Heptane	224	254	335		
SP_3	n Heptane	227	252	324		
SP_4	Et OH	226	269		362	
SP_{12}	n Heptane	222 41,11	254 25,36	335 8,80		
SP_{27}	n Heptane	222		(292)	308	
SP_{128}	n Heptane	225	275	(282)	305	
SP_{237}	n Heptane	230			(290)	316

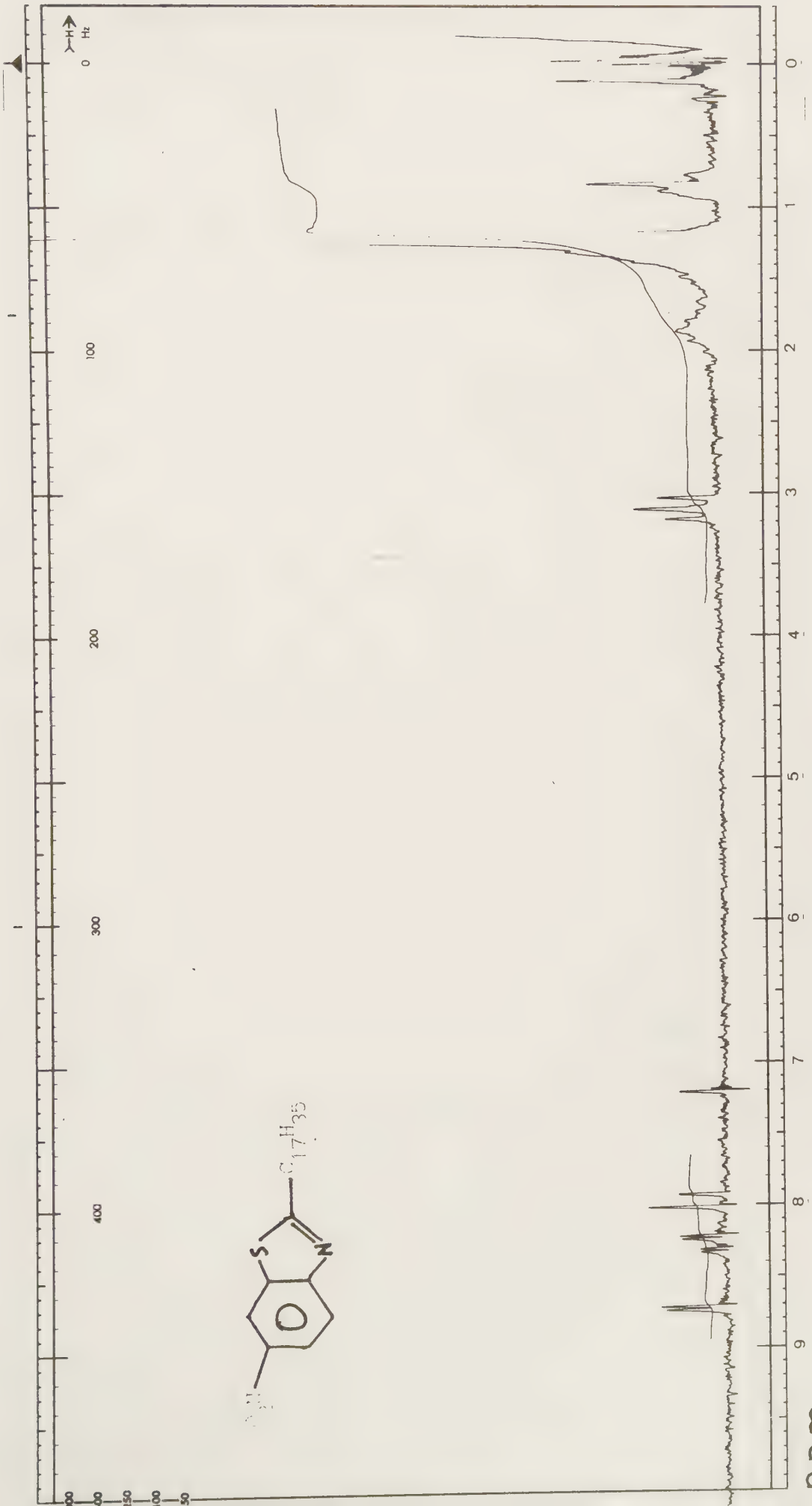
4°/ Résonance magnétique nucléaire

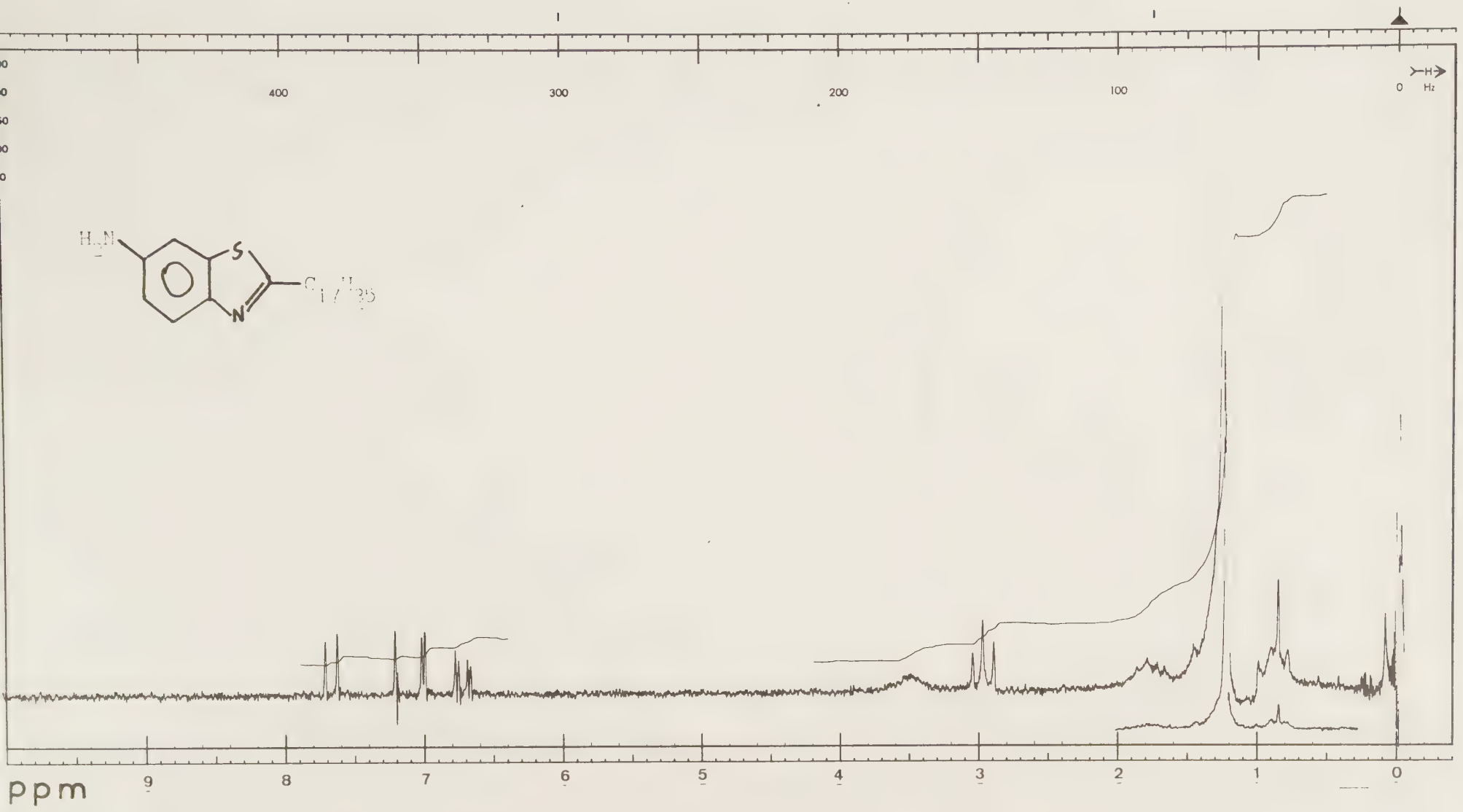
Nous présentons les spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques composés.

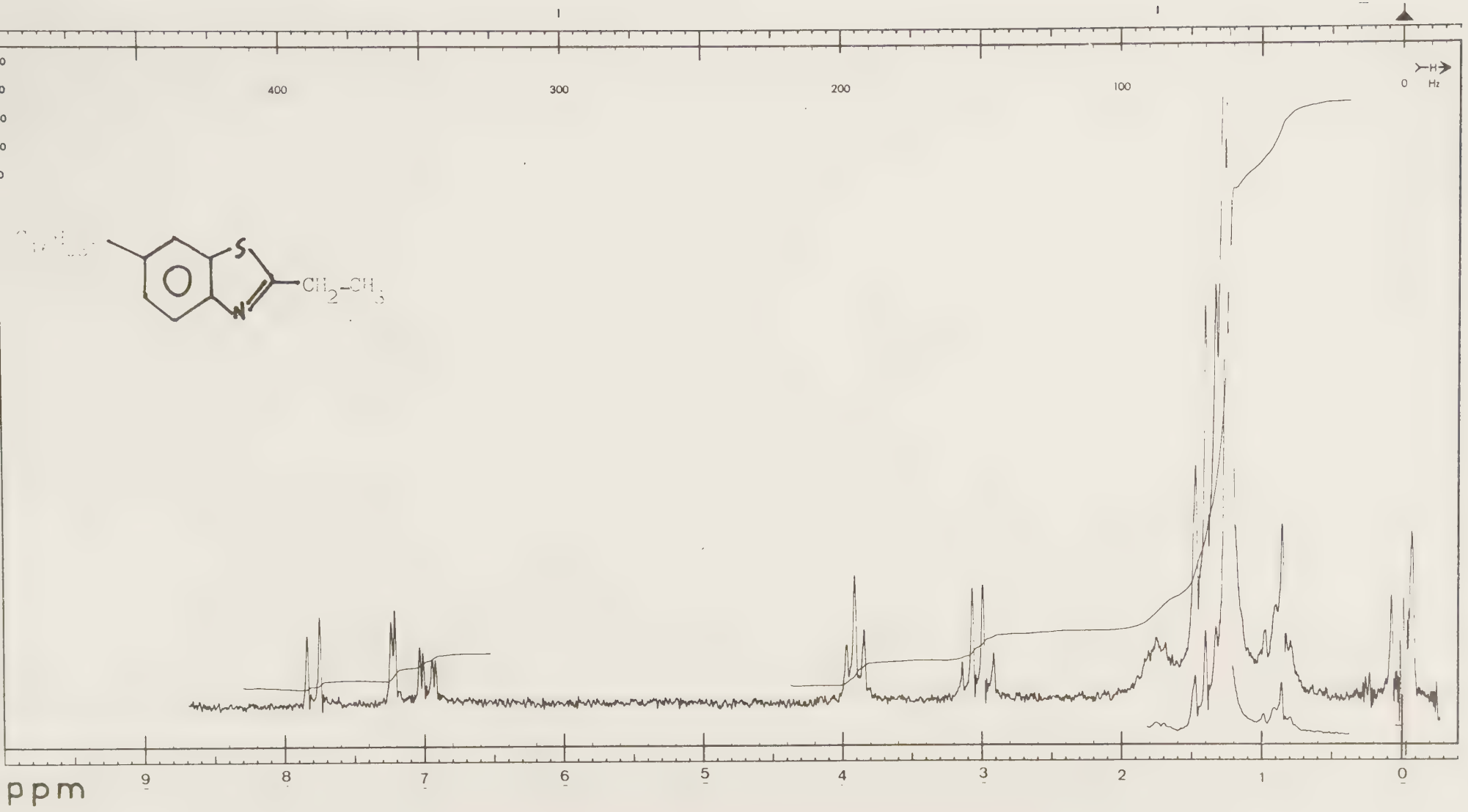
Les corrélations des déplacements chimiques avec la structure de ces types de composés, établies au Département de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Marseille (36), restent valables dans notre cas.

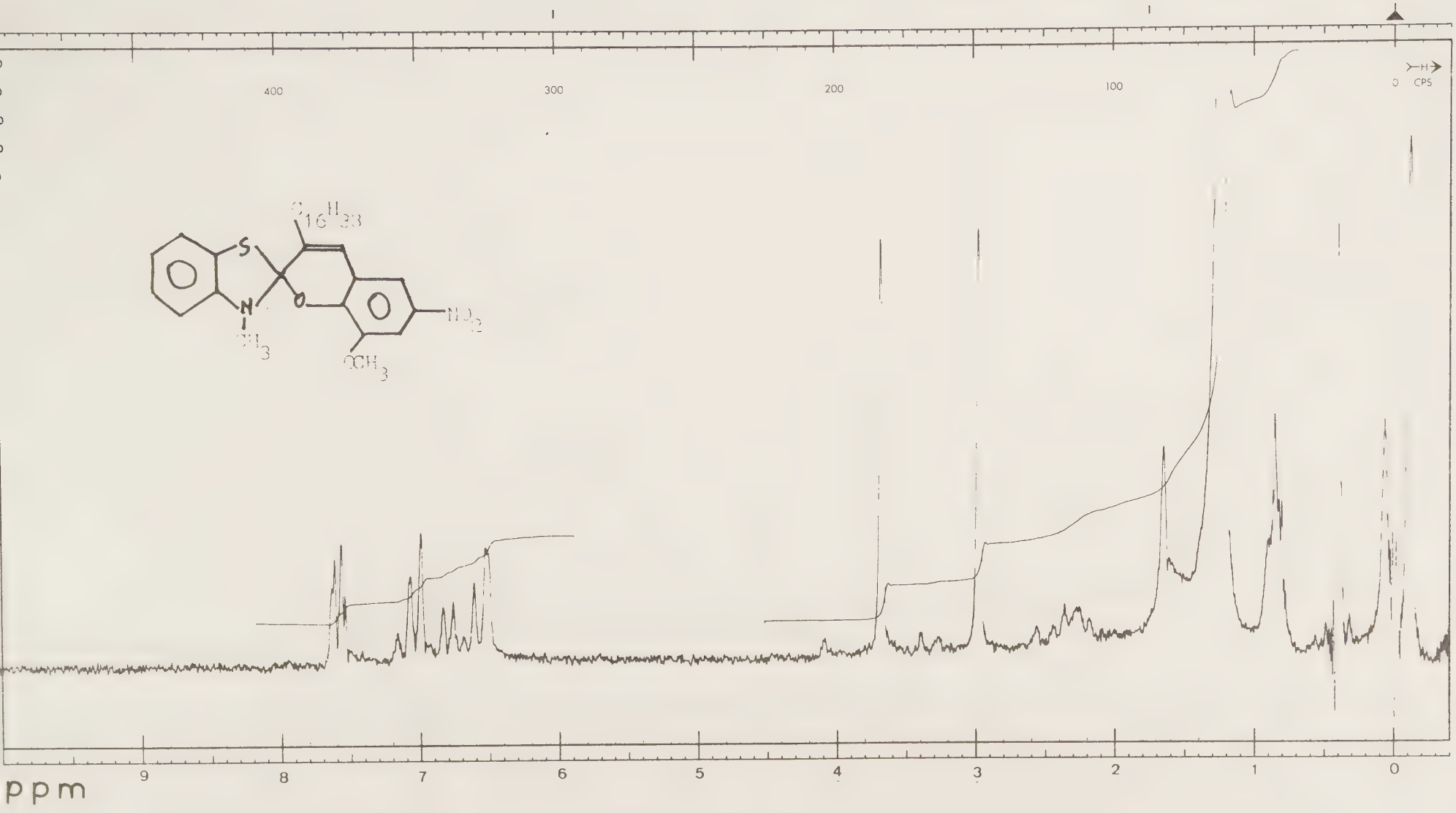
Ces spectres ont été réalisés dans le chloroforme deuterié à température ambiante.

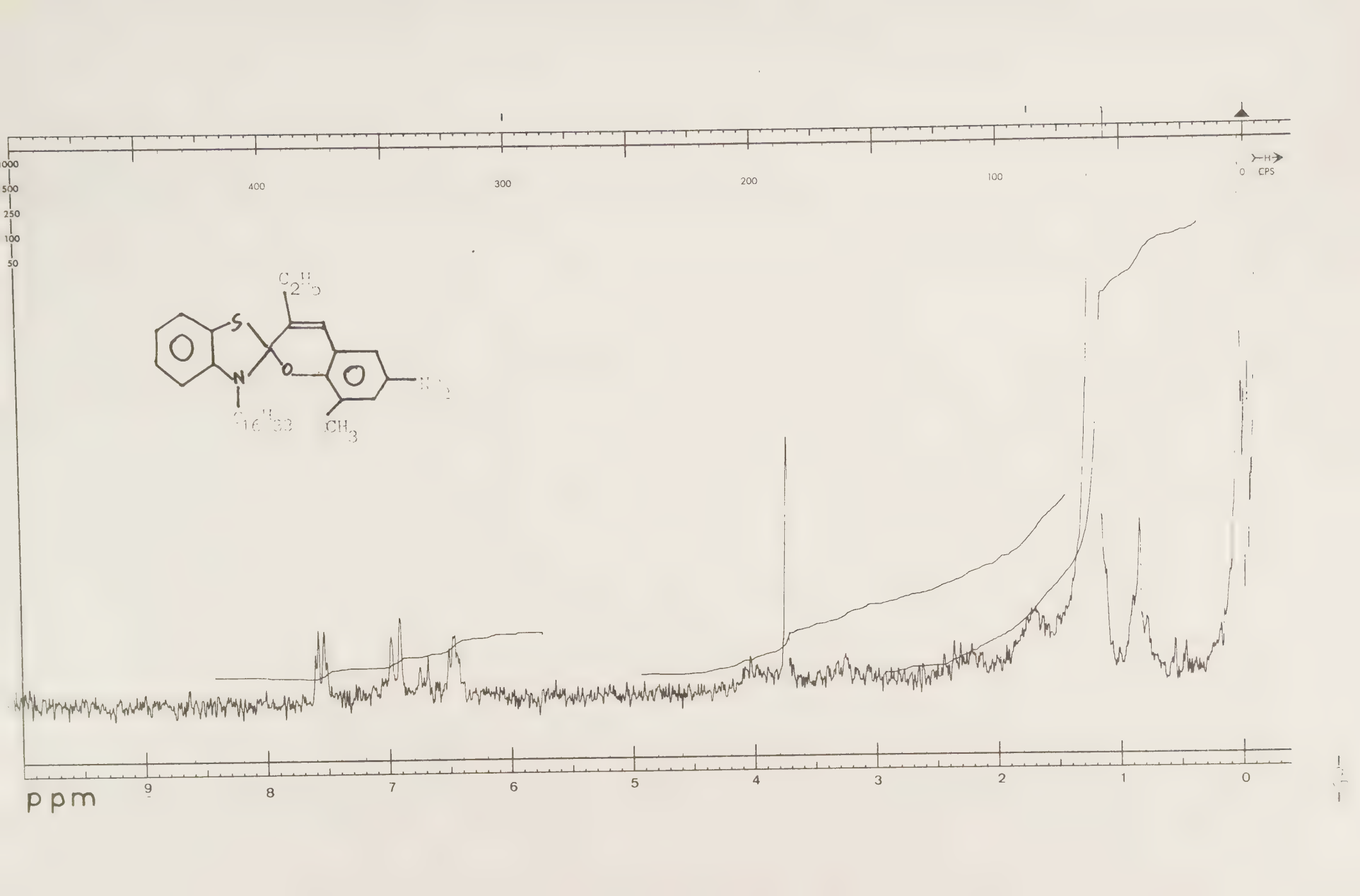

400
300
200
100
0 CPS
$C_{17}H_{35}$
ppm
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

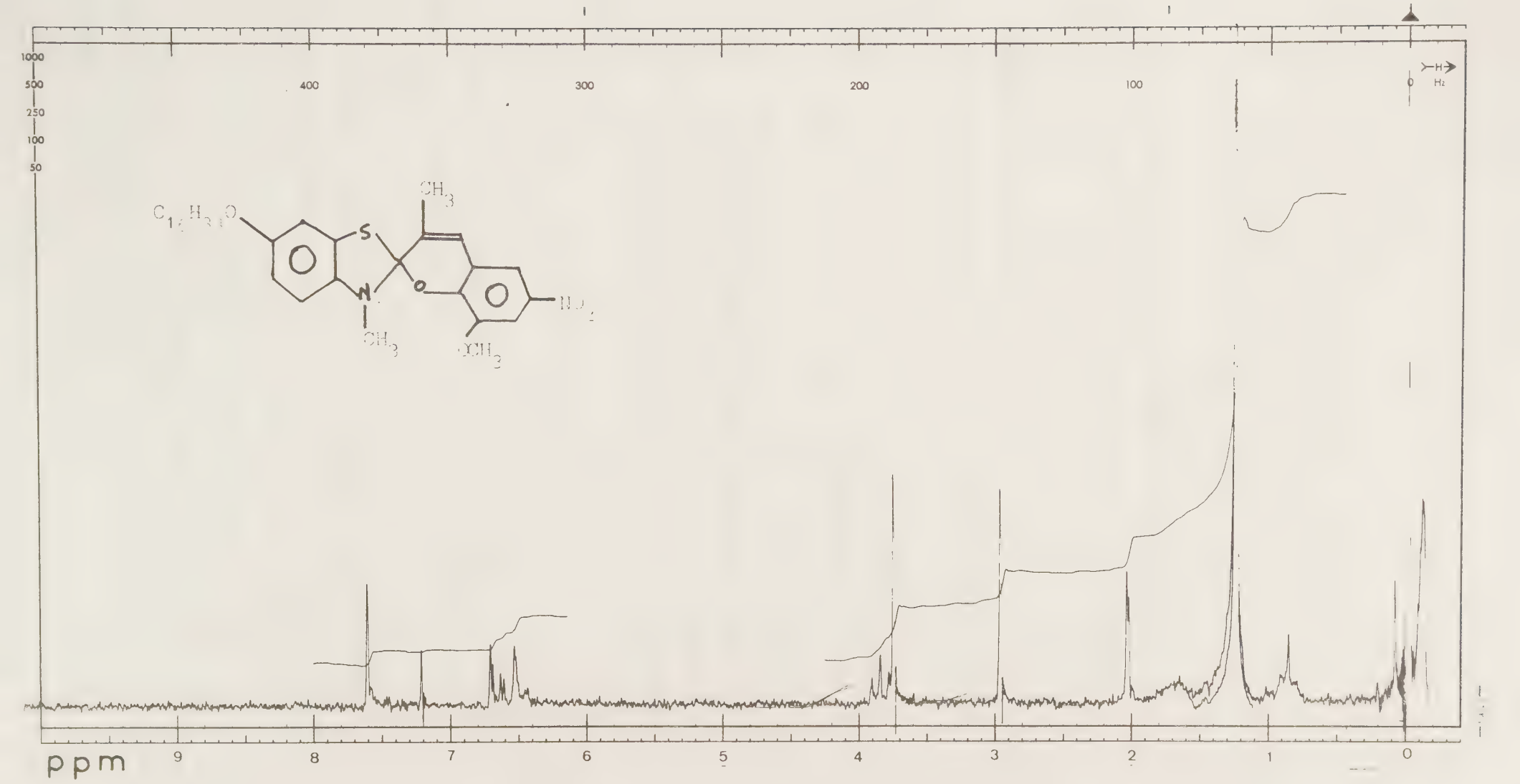

Hz
0
100
200
300
400
ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
S
N
O
$C_{17}H_{35}$


400
300
200
100
0 Hz
H_2N
S
O
N
$C_{17}H_{35}$
ppm
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0


400
300
200
100
0 Hz
S
O
N
CH_2–CH_3
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm


400
300
200
100
0 CPS
S
N
O
O
$C_{16}H_{33}$
CH_3
OCH_3
NO_2
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm


400
300
200
100
0 CPS
1000
500
250
100
50
S
N
O
O
CH3
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm


1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
H
H2
CH3
S
N
O
O
CH3
OCH3
ppm
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

CINETIQUES DE DECOLORATION THERMIQUE ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Nous nous sommes proposé d'étudier les vitesses de décoloration thermique "lente" de quelques spiropyrannes substitués par des chaînes grasses.

Principe de la méthode :

La réaction de décoloration étant d'ordre 1 par rapport au substrat, on peut écrire :

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_T . C_B$$

C_B = concentration de la forme colorée

K_T = constante de décoloration thermique

La variation de C_B peut être suivie en mesurant la densité optique D de la solution à la longueur d'onde d'absorbtion maximum de la forme ouverte. Dans le domaine de concentration où nous opérons (10^{-4} à 10^{-5} M/l), la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée et l'équation devient :

$$\frac{dD}{dt} = -K_T . D \qquad \text{d'où } \log \frac{D}{D_\circ} = -K_T . t$$

Il suffit de tracer log D = f (t) pour déterminer la constante de vitesse K_T. On peut l'atteindre soit graphiquement, soit par régression linéaire.

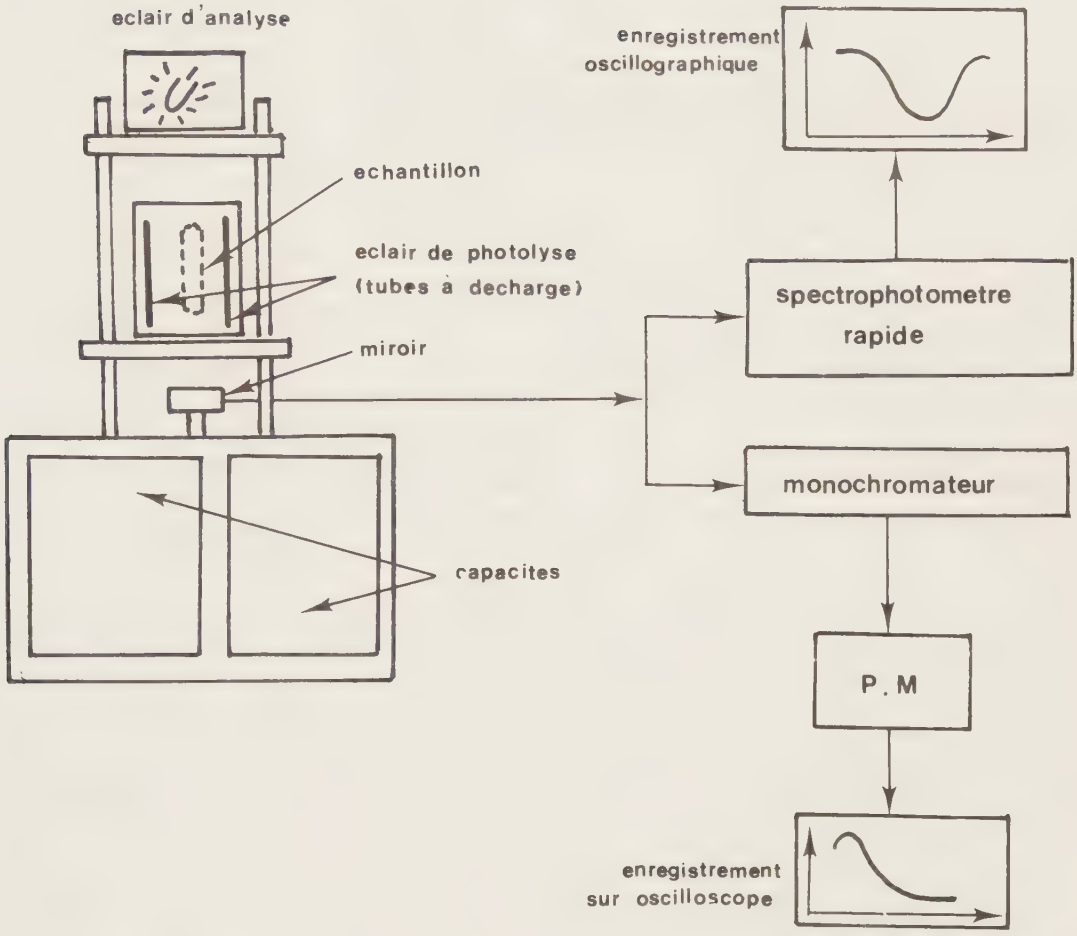
L'énergie d'activation (Ea) de la réaction de décoloration se déduit de l'équation d'Arrhénius $K = A . e^{-Ea/RT}$. Pour appréhender la valeur de l'énergie d'activation, il suffit de mesurer la constante de vitesse à plusieurs températures et de tracer $\log K = f(\frac{1}{T})$.

Etant donné la méconnaissance du processus impliqué dans la fermeture en spiropyranne, nous désignerons l'énergie d'activation trouvée par énergie d'activation apparente.

La cellule de mesure (longueur 10 cm, épaisseur 2 cm) est thermostatée par circulation d'eau. La lecture de la température est réalisée au moyen d'un multimètre analogique relié à une thermistance à $\pm$ 0,1° C près.

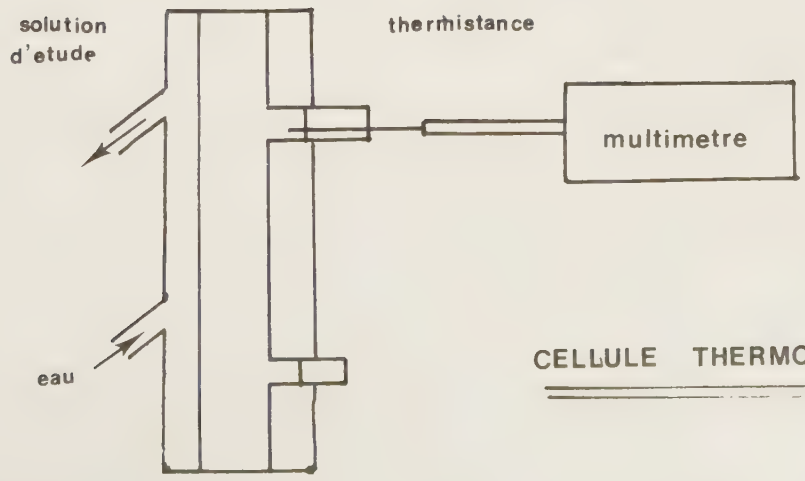
Deux enregistrements photographiques permettent de déterminer les caractéristiques spectrales et cinétiques au cours de la décoloration du produit photochrome.

Analyse continue de tout le spectre



APPAREILLAGE

Analyse point par point à λ cte



CELLULE THERMOSTATEE

Résultats expérimentaux

Nous avons soumis à ces mesures les composés SP1, SP12, SP27 et SP237. Les deux derniers ne se sont pas révélés photochromes dans les conditions d'étude.

Les résultats obtenus pour les composés SP1 et SP12 sont reportés dans les tableaux suivants.

Composé SP1

Solvant	t en °C	K en s^{-1}	Ea Kcal	ΔH Kcal/m	Δ S ue	λ max nm
Toluène	25	12,0	20,0	22,67	12,69	610
	35	43,7				
	45	288,0				
	55	313,0				
DMF	25	$2,23.10^{-2}$	22,9	21,72	6,80	428, 538
	35	$6,81.10^{-2}$				
	45	0,209				
	55	0,718				
Ethanol	25	$7,13.10^{-4}$				425, 535

Composé SP12

Solvant	t ° C	K s^{-1}	Ea Kcal	ΔH Kcal/m	Δ S ue	λ max nm
Toluène	25	33,1	19,8	18,46	10,51	610
	35	98,8				
	45	286,0				
	55	614,0				
DMF	25	$6,60.10^{-2}$	22,4	21,02	6,68	440, 555
	35	0,213				
	45	0,666				
	55	1,86				
Ethanol	25	$2,2.10^{-3}$				430

En comparant ces valeurs avec celles obtenues par R. GUGLIELMETTI et A. SAMAT (4, 9, 16) sur les produits analogues sans chaînes, on ne constate pas de différence importante. Les valeurs trouvées situent l'encombrement stérique de ces chaînes entre les groupements méthyle et éthyle si l'on admet les corrélations établies par ces auteurs.

Ce résultat est intéressant car il permettra de prévoir sans difficultés les caractéristiques des produits à chaînes grasses à partir de celles des produits analogues sans chaînes qui sont, bien entendu, beaucoup plus faciles à préparer.

CONCLUSION

Ce travail de synthèse nous a permis d'atteindre l'objectif qui nous était fixé : l'obtention de spiropyrannes benzothiazoliniques substitués par trois chaînes grasses.

La nature particulière de ces substrats rend leur synthèse assez laborieuse et les rendements s'en ressentent. Le composé SP128, par exemple, a été obtenu avec un rendement de 1,3 % calculé par rapport aux acides gras qui sont, dans tous les cas, les produits de départ.

La synthèse des benzothiazoles portant des chaînes grasses est l'étape déterminante de ces travaux. Dans ce domaine, nous pensons avoir reconnu les voies permettant d'atteindre le plus rapidement ce type de composés. Nous avons en particulier mis au point une méthode intéressante de synthèse des benzothiazoles substitués en position 2 par de telles chaînes ; elle présente l'avantage, par rapport aux méthodes classiques, de partir directement de produits commerciaux, d'être d'une grande simplicité de mise en oeuvre et surtout de donner des rendements pratiquement quantitatifs.

La réaction de quaternisation s'est révélée être l'étape limitative à l'obtention de hauts rendements. Les essais systématiques réalisés ne permettent pas d'entrevoir d'amélioration sensible, du moins avec les agents de quaternisation classiques.

La synthèse d'aldéhydes salicyliques substitués par des chaînes grasses constitue une étape parallèle indépendante. L'utilisation directe de produits commerciaux rend les problèmes de rendements moins aigus que dans les autres étapes ; nous nous sommes contenté de ceux obtenus par les voies qui nous ont paru les plus directes.

Enfin, la synthèse spirannique proprement dite ne nous a pas posé de problèmes particuliers. L'obtention de spiropyrannes, différemment substitués et ayant par conséquent des propriétés spectrales et photochimiques différentes, devrait se révéler d'un grand intérêt pour les applications envisagées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1967 p. 2824

(2) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1969 p. 3329

(3) G. DUMENIL, P. MALDONADO, R. GUGLIELMETTI et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1969 p. 817

(4) A. SAMAT
Thèse Doctorat de Spécialité Marseille 1972

(5) F. RIBES, R. GUGLIELMETTI et J. METZGER
Bull. Soc. chim. (sous presse)

(6) PH. VANDEWYER, J. HOEFNAGELS et G. SMETS
Tetrahedron 1969 25 3251

(7) K.G. DZHAPARIDZE, L.M. ELASHVILI et L.V. DEVADZE
Soobshch.Akad.Nauk.S.S.R. 1970 57 (1) 77

(8) L.D. TAYLOR
U.S. Patent 3,320,057 1967

(9) A. SAMAT, F. MENTIENNE, R. GUGLIELMETTI, F. GARNIER, J. METZGER et J.E. DUBOIS
J. phys. Chem. (sous presse)

(10) J. METZGER et H. PLANK
Chim. et Ind. 1956, 75 (5), 929
1956, 75 (6), 1299

(11) J. METZGER et H. PLANK
Bull. Soc. chim. 1956, p. 1694

(12) R. GUGLIELMETTI, E. PRETELLI et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1967, p. 2812

(13) B. TRAMIER
Thèse Sciences Marseille 1970

(14) D.W. HEIN, R.J. ALHEIM et J.J. LEAVITT
J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 427

(15) C.M. ORLANDO, J.G. WIRTH et D.R. HEATH
J. org. Chem. 1970, 35 (9), 3147

(16) R. GUGLIELMETTI
Thèse Sciences Marseille 1967

(17) W.K. WARBURTON
Chem. Rev. 1957, 57, 1011

(18) M.G. AST et M.T. BOGGERT
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1935, 54, 917

(19) P. HOPE et L.A. WILES
J. chem. Soc. 1967, p. 1642

(20) D.A. SHIRLEY et W.H. REEDY
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 458

(21) W.A. BOGGUST et W. COCKER
J. chem. Soc. 1949, p. 355

(22) C.K. INGOLD
"Structure and mechanism in organic chemistry"
Cornell University Press 1953, p. 310

(23) N. MENSCHUTKIN
Z. phys. Chem. 1890, 5, 589

(24) F.M. HAMER, R.J. RATHBONE et B.S. WINTON
J. chem. Soc. 1947, p. 954

(25) R. GALLO
Thèse Sciences Marseille 1971

(26) J. SONDERMANN
Liebigs Ann. Chem. 1971, 749, 183

(27) K. REIMER et F. TIEMANN
Ber. 1876, 9, 1268

(28) H. WINBERG
Chem. Rev. 1960, 60, 169

(29) J.C. DUFF et E.J. BILLS
J. chem. Soc. 1934, p. 1305

(30) HOUBEN-WEYL
1954, 7 (1), 29

(31) A.C. COPE et E.R. TRUMBULL
Org. Reactions 1960, 11, 317

(32) C. LASSAU et J.C. JUNGERS
Bull. Soc. chim. 1968, p. 2678

(33) R.F. NYSTROM et W.G. BROWN
J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 1197

(34) J.C. PANIZZI
Thèse Doctorat de Spécialité Marseille 1967

(35) J.C. PANIZZI, G. DAVIDOVICS, R. GUGLIELMETTI, G. MILLE, J. METZGER et J. CHOUTEAU
Canad. J. Chem. 1971, 49, 956

(36) R. GUGLIELMETTI, E.J. VINCENT et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1967, p. 4195

- Troisième Partie -

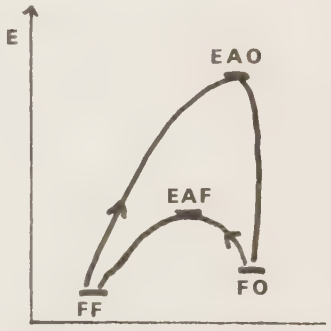
- ETUDE THEORIQUE DES ESPECES IMPLIQUEES DANS UN CYCLE PHOTOCHROME -

INTRODUCTION

Le phénomène de photochromisme peut être considéré comme un équilibre qui s'établit entre un certain nombre d'espèces chimiques différentes sous l'action de rayonnements ultraviolet, visible et de la température. Nous avons vu les divers schémas proposés pour représenter le phénomène.

Considérons la forme fermée (FF) et la forme ouverte la plus stable (FO). Si l'on se place dans des conditions telles que l'équilibre n'ait lieu que par ouverture photochimique du spiropyranne et fermeture thermique de la forme ouverte, la théorie de l'état de transition de EYRING (1) permet de proposer un schéma simplifié :

L'ouverture peut être considérée comme faisant intervenir un état activé apparent d'ouverture EAO, et la fermeture, un état activé apparent de fermeture EAF a priori différent de EAO.



La connaissance du phénomène implique l'évaluation des différences d'énergie séparant les états activés apparents des espèces dont ils sont issus. Ces grandeurs ont été mesurées expérimentalement dans de nombreux cas. Nous rapportons nous-même la différence EAF-FO de deux composés nouveaux.

Actuellement, toutes les tentatives de prévision du phénomène ont été vouées à l'échec, ne se révélant applicables que dans des séries très limitées. Ceci reflète bien la méconnaissance de la nature des formes impliquées et des différents paramètres affectant leur stabilité.

Nous avons tenté d'apporter notre contribution à la résolution de ces problèmes par une approche théorique de la structure des différentes formes et des variables dont elle dépend.

ETUDE DES FORMES FERMEES

Leur caractéristique principale est de comporter un atome de carbone hybridé en sp_3 séparant deux systèmes hétérocycliques insaturés. L'influence de divers paramètres sur leur stabilité peut, le plus souvent, être prévue qualitativement, ceci en considérant séparément leur effet sur chacune des deux parties qui sont d'autre part suffisamment connues.

Nous avons entrepris une étude plus précise de ces composés par les méthodes de la chimie théorique.

Très peu d'études théoriques de spiropyrannes ont été publiées. Les premières ont été réalisées par O. CHAUDE et J.L. MASSE en 1955 (2) par la méthode H.M.O. Très récemment B. TINLAND et C. DECORET (3) ont réalisé l'étude de formes ouvertes de spiropyrannes indoléniques par la méthode PARISER-PARR-POPLE.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode CNDO/2 (4, 5, 6). Elle est actuellement suffisamment connue pour que nous ne revenions pas sur son principe. Rappelons simplement que c'est une méthode semi-empirique qui ne considère explicitement que les électrons de valence et qui traite les couches internes comme un coeur positif. Par suite de l'hypothèse du recouvrement différentiel nul, un grand nombre d'intégrales de répulsion électronique sont négligées. Elle opère par la méthode du champ autocohérent.

Nous nous intéresserons principalement aux répartitions électroniques de l'état fondamental qui sont généralement bien représentées. Nous prendrons également en considération les énergies des modèles proposés mais toujours de façon relative, les valeurs absolues étant le plus souvent éloignées de la réalité.

L'utilisation pratique de la méthode étant limitée à 80 orbitales, il n'était pas possible de calculer une molécule de spiropyranne complète.

Nous avons donc apporté des simplifications à nos modèles. Nous nous sommes efforcé de perturber le moins possible le système électronique, fait que nous avons toujours vérifié. Ces simplifications nous ont également permis de réduire les temps de calcul, ce qui est toujours appréciable.

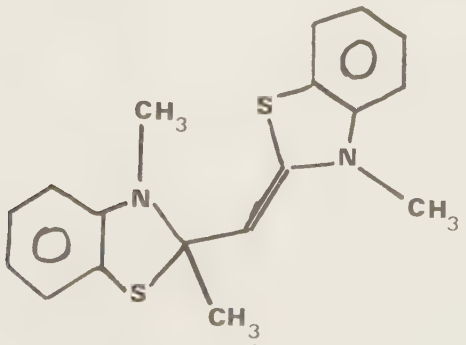
L'atome de soufre a été considéré sans faire intervenir ses orbitales d. Quelques calculs préliminaires en tenant compte ont montré que, pour les modèles envisagés, les résultats étaient pratiquement identiques.

Caractéristiques géométriques utilisées

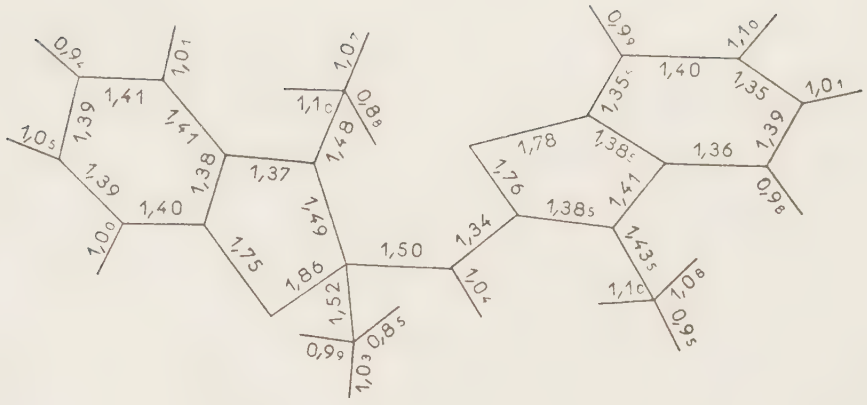
Il n'existe pas actuellement de données expérimentales concernant la géométrie de ces composés.

- Partie benzothiazolinique

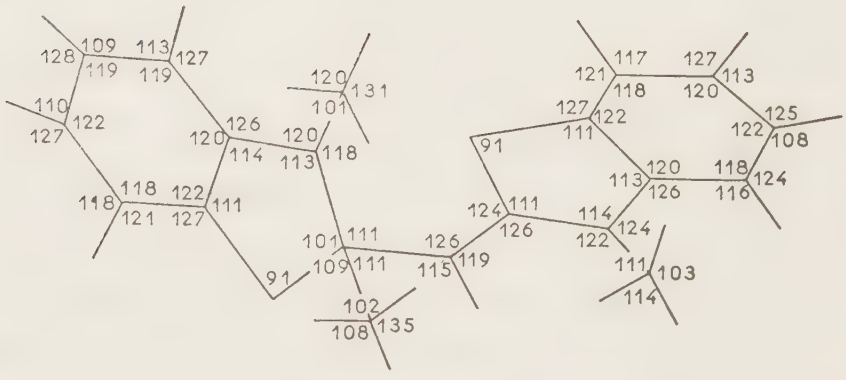
Nous avons utilisé les valeurs issues d'une étude cristallographique par rayons X faite par E. MILER SRENGER (7) sur l'anhydrobase dimère de la méthylène -2 méthyl-3 benzothiazoline. Nous l'avons conservée pratiquement inchangée dans tous nos modèles. Ceci s'est trouvé justifié à postériori par les faibles variations d'indices de liaisons observées.



a



b)

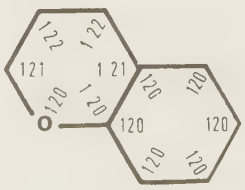


c)

a) Anhydrobase du diméthyl-2,3 benzothiazole.
b) Distances interatomiques.
c) Angles de valence.

- Partie pyrannique

En l'absence de connaissances très précises sur cette partie, nous l'avons construite à partir des longueurs et des angles de liaisons les plus courants (8)



Présentation des résultats

Les schémas des modèles calculés sont présentés en faisant abstraction des atomes d'hydrogène dont les charges nettes sont faibles. Nous avons constaté que celles-ci ne dépassaient pas 1/100 d'électron lorsque l'atome portant l'hydrogène était lui-même peu chargé.

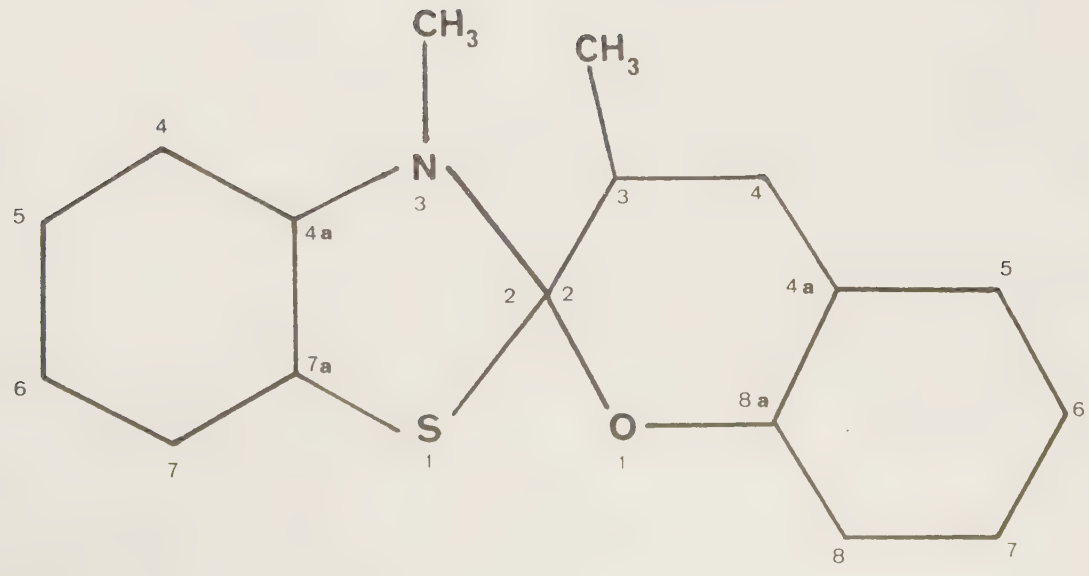
Nous avons porté sur les schémas :

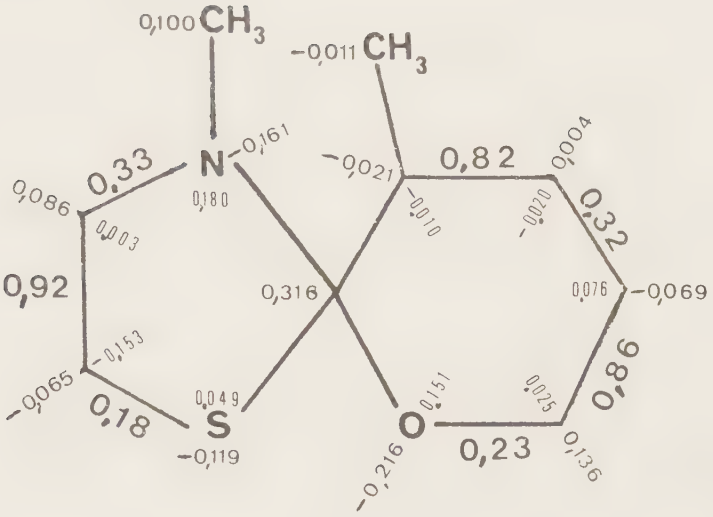
- les charges globales calculées O 1234
- les charges π nettes O 1234
- les indices de liaison π

Ces caractéristiques permettent de visualiser les répartitions électroniques des systèmes σ, des systèmes π, et les répartitions électroniques globales résultantes. Il ne faut cependant pas oublier que ces valeurs n'ont pas de réalité physique aussi précise. Elles dépendent directement du découpage arbitraire choisi dans ces représentations.

Nous donnons également l'énergie totale calculée pour chaque forme.

Numérotation





Energie Totale: -113,108 ua

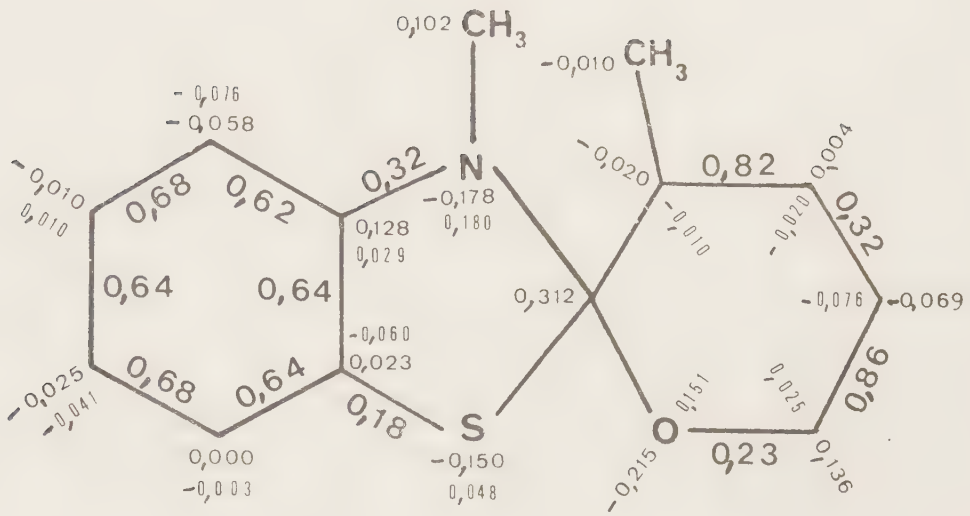
Forme fermée FF1

Ce modèle ne comporte que la partie centrale de la molécule. Il est simplement obtenu en supprimant les deux groupes benzo substituants.

Les résultats correspondent bien à ce que l'on pouvait qualitativement prévoir.

On remarque en particulier que le carbone spirannique est très positif. Il est désaturé électroniquement par trois hétéroatomes. Les charges globales portées par ceux-ci reflètent bien l'ordre d'électronégativité connu : oxygène,azote, soufre. Notons que cette désaturation se fait par polarisation des liaisons σ .

La charge π nette de l'atome de carbone 7'a est anormalement élevée. Ceci est probablement dû au fait que nous n'avons pas réduit la longueur de la liaison 7'a-4'a comme nous aurions dû le faire du fait de la suppression du groupe benzo.



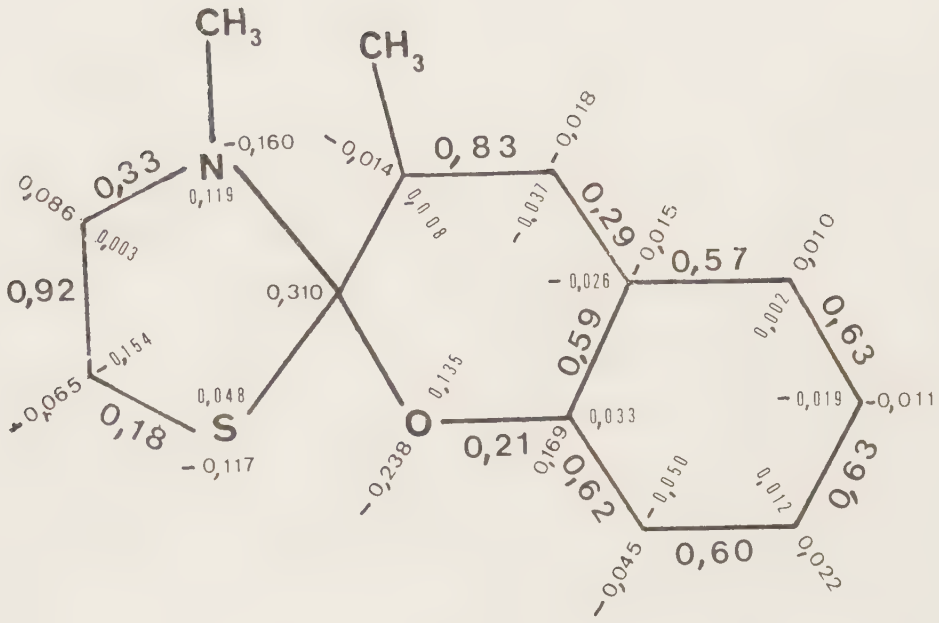
Energie Totale: -I43,030 ua

Forme fermée 2 FF2

Dans cet exemple, nous avons simplement rajouté le groupement benzo de la partie thiazolinique sans modification de géométrie par rapport à FF1.

Les résultats montrent que la partie pyrannique n'est pas affectée. L'atome de carbone 2 porte toujours la même charge. L'azote et le soufre voient leurs charges nettes augmenter. Ceci s'explique en considérant que l'adjonction du benzène augmente la polarisabilité des atomes 4'a et 7'a. Les perturbations apportées sont toutefois minimes.

Notons que la charge π du carbone 7'a est devenue normale.

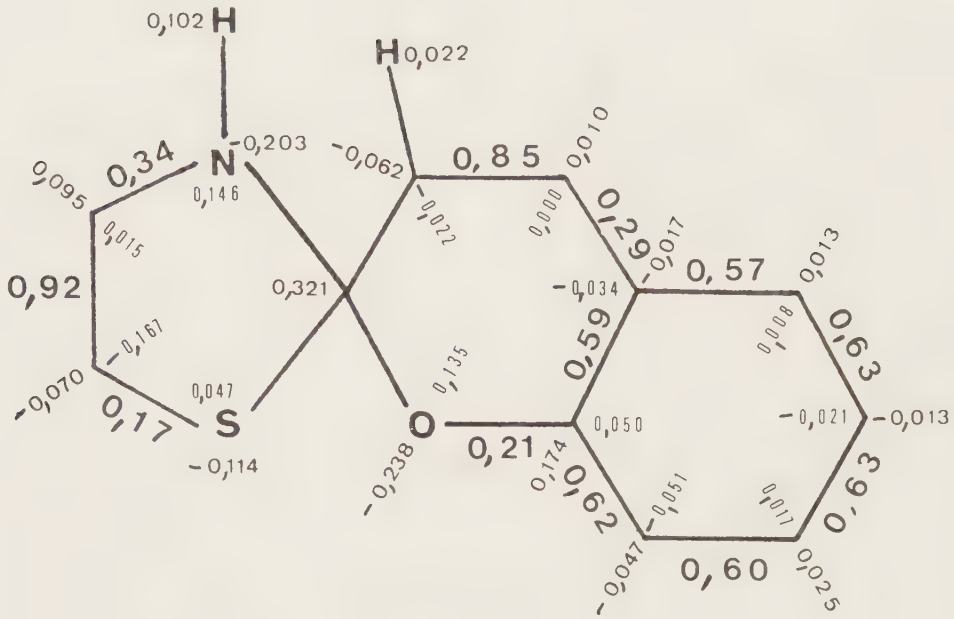


Energie Totale: -I43,I35 ua

Forme fermée 3 FF3

Nous àvons cette fois ajouté le groupement benzo de la partie pyrannique avec une géométrie de benzène normal.

Par comparaison avec FF1, on constate que ni la partie 1, ni la charge du carbone spirannique ne sont affectés. Les seules modifications appréciables ont lieu sur le carbone 8a et sur l'oxygène. Celui-ci a augmenté sa charge nette par suite d'une meilleure polarisabilité du système benzopyrannique.

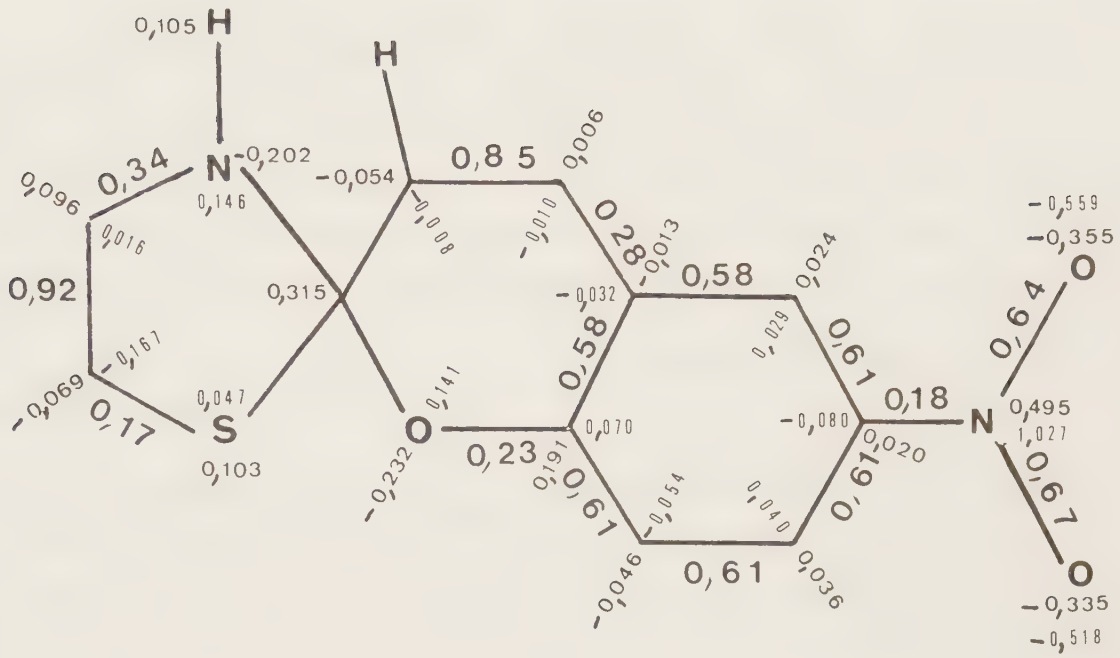


Energie Totale: -125,744 ua

Forme fermée FF5

Nous avons voulu vérifier que l'influence électronique des deux groupements méthyle en 3 et 3' était faible et pouvait être identifiée à celle d'atomes d'hydrogène . Nous avons donc réalisé cette substitution à partir de FF3.

On voit que les répartitions électroniques sont quelque peu modifiées en particulier sur les atomes 3 et 3'. Cependant, de façon relative, ces variations sont mineures et chaque atome conserve les caractéristiques propres que nous avons relevées dans les modèles précédents.



Energie Totale: -173,563 ua

Forme fermée FF4

Dans cet exemple, nous avons placé un groupement nitro en position 6. Celui-ci paraît correctement représenté. La différence que l'on peut observer entre les deux atomes d'oxygène est dûe à une légère différence de géométrie.

L'influence de ce groupement sur le reste de la molécule est assez faible. La répartition électronique n'est que peu affectée par cette substitution.

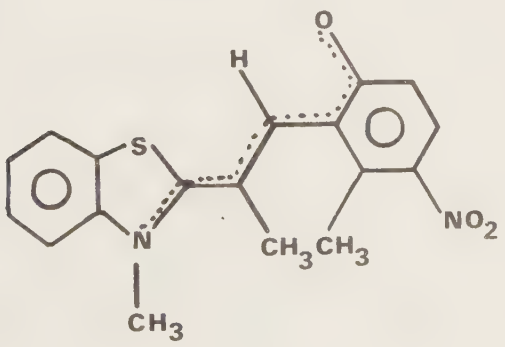
ETUDE DES FORMES OUVERTES

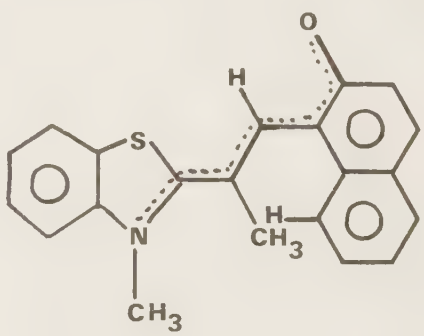
Les formes ouvertes se caractérisent, a priori, par l'étendue du système conjugué et leur apparente analogie avec les colorants de type mérocyanine. Cependant, la mauvaise correspondance existant entre les résultats expérimentaux et les propriétés que l'on pouvait attendre de ces composés, compte tenu des structures proposées, nous a incité à entreprendre une étude critique des arguments avancés.

Nous avons plus particulièrement relevé une hypothèse qui paraît mal fondée :

L'extension de conjuguaison entre les deux parties de la molécule résultant du passage de la forme fermée à la forme ouverte, est donnée pour responsable de la forte coloration des formes ouvertes. Aussi les différents auteurs considèrent-ils que ces formes sont quasiment planes.

Pourtant, dans des formes aussi contraintes que les suivantes :





la planéité du système doit être fortement compromise (la construction d'un simple modèle moléculaire suffit pour s'en convaincre), or, ces composés sont cependant d'excellents photochromes.

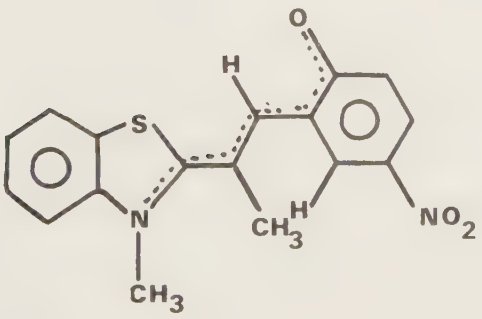
De même le photochromisme des 2H chromènes

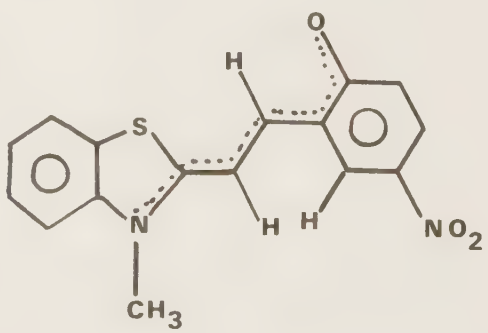
tendrait à prouver que la partie 1 de la molécule ne joue qu'un rôle secondaire dans ce phénomène.

Ces remarques nous ont incités à reprendre le problème de la structure des formes ouvertes de spiropyrannes.

Les formes ouvertes de spiropyrannes sont formellement des mérocyanines. Nous avons pensé que les différences de propriétés observées pour ces deux types de composés devaient être attribuées à l'effet d'un paramètre non encore pris en considération.

En comparant une forme ouverte et une mérocyanine analogue, telles que les suivantes :





on constate que ces deux structures se distinguent essentiellement par l'importance des interactions stériques.

L'encombrement stérique dans les spiropyrannes a jusqu'à présent été considéré comme un paramètre indépendant et a été quelque peu négligé par rapport à ceux qui sont tenus pour responsables des modifications de la répartition électronique. Pourtant nous allons voir qu'il peut lui même entrainer des modifications sensibles

du système électronique et que son interdépendance avec les paramètres quantiques est probablement la clef de la structure des formes ouvertes et, par là, du phénomène de photochromisme.

Les mérocyanines ont été très étudiées (15 à 23). On les représente généralement par le schéma suivant :

Les différents paramètres qui caractérisent le système sont :

- la polarité intrinsèque ;
- la polarisabilité ;
- le solvant

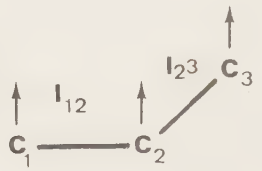
Leur interdépendance est simple : la polarité permanente est liée à la répartition électronique du colorant considéré à l'état isolé ou en solution dans les milieux apolaires. La polarité ou le pouvoir solvatant du solvant modifie cette répartition en fonction de la polarisabilité.

L'étude du système peut être réalisée par les méthodes de calcul théorique en optimisant la valeur de l'énergie électronique par rapport aux variables quantiques. Nous verrons quelques exemples d'application plus loin dans ce chapitre.

Nous avons recherché quelle pouvait être l'influence de torsions imposées sur ces structures : le problème pourrait être résolu théoriquement en minimisant l'énergie de la molécule simultanément par rapport aux variables quantiques et stériques. Cependant, le nombre de calculs impliqués rend une telle méthode actuellement inexploitable sous cette forme. Nous ne pouvions espérer atteindre sa solution qu'en limitant le nombre de formes à envisager. Nous avons ainsi cherché à réduire le nombre de degrés de liberté du système en mettant en évidence des relations entre les diverses variables électroniques et stériques.

L'étude qualitative d'un modèle simplifié va nous permettre d'aborder cette recherche.

Considérons un enchaînement hydrocarboné fictif comportant trois atomes de carbone hybridés en sp^2 dont les orbitales π sont alignées et contiennent deux électrons répartis de façon quelconque.

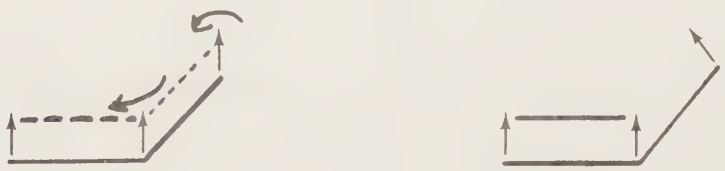


En faisant abstraction du système σ les liaisons C1-C2 et C2-C3 sont représentées respectivement par les indices de liaison l_{12} et l_{23}. Par souci de simplification, nous n'envisagerons pas la polarisabilité exactement telle qu'elle a été définie par COULSON (9), mais nous l'assimilerons à la notion suivante : nous dirons que le modèle envisagé possède une polarisabilité importante lorsque l'énergie nécessaire pour déplacer une fraction d'électrons de l'une à l'autre liaison sera faible.

Etudions l'effet d'une torsion sur un tel système. Cela revient à imposer un angle entre les orbitales C1 et C3 et à rechercher comment il va se répartir entre les deux liaisons ainsi que les modifications éventuelles qu'il va entraîner sur la répartition électronique.

On conçoit que si la polarisabilité est nulle, c'est-à-dire si les électrons n'ont pas la possibilité de passer d'une liaison à l'autre, le problème se réduit à la torsion de deux liaisons de type éthylénique mais dont l'indice de liaison est inférieur à 1. Les angles θ_{12} et θ_{23} seront inversement proportionnels aux indices de liaison l_{12} et l_{23}. Les indices de liaison varieront quant à eux d'une manière inversement proportionnelle aux angles. La répartition électronique sera globalement peu affectée.

Si la polarisabilité est très grande, c'est-à-dire si les électrons ont la possibilité de se déplacer d'une liaison à l'autre sans que l'énergie du système n'augmente sensiblement, on conçoit qu'une torsion se produira sur une seule liaison, celle comportant l'indice de liaison initial le plus faible et déplacera les électrons de cette liaison vers l'autre.



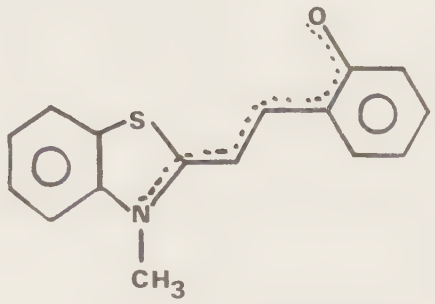
Le système sera très différent de l'état initial et la variation d'énergie totale sera faible.

Ce modèle simplifié permet de mettre en évidence l'interdépendance d'une interaction stérique et du système électronique.

Nous retiendrons les points suivants :

- la répartition électronique initiale détermine la liaison subissant l'angle de torsion le plus élevé ;
- la répartition électronique sera peu perturbée si la polarisabilité est faible. Si celle-ci est importante, une torsion tendra à accentuer la différence existant entre les indices de liaison, l'indice le plus élevé pouvant augmenter;
- l'énergie impliquée dans une torsion donnée sera d'autant plus faible que l'un des indices de liaison initiaux sera plus faible et que la polarisabilité sera plus grande.

Examinons les formes ouvertes de spiropyrannes en fonction de ces résultats.



Il nous faut étudier la manière dont les interactions stériques peuvent influer sur le système. On peut, a priori, penser que les interactions vont imposer un angle de torsion sur une liaison particulière quel que soit son indice de liaison initial.

Dans un travail réalisé en collaboration avec A. SAMAT et publié d'autre part (10), nous avons étudié les interactions stériques intervenant dans les formes ouvertes de spiropyrannes. Nous avons ainsi identifié les contraintes stériques déterminantes. Elles ont lieu entre les atomes ou substituants des positions 3 avec 5 ou 1 et 4 avec 1' ou 3' suivant les isomères envisagés.

Ainsi si l'on considère séparément les torsions imposées par chacun de ces deux types d'interaction, l'analogie avec le modèle simplifié étudié est évidente.

On voit donc comment le problème des formes ouvertes devra être abordé suivant les principes établis sur ce modèle.

Si l'on remarque qu'une torsion autour de la seule liaison 3-4 permet de réduire les deux types d'interaction de façon à peu près équivalente à une torsion simultanée des liaisons 2-3 et 4-4a et que les indices de liaison l_{23} et l_{44a} ne peuvent certainement varier que dans le même sens et de façon inverse à l'indice l_{34}, l'étude se trouve considérablement simplifiée. Les effets des deux interactions s'ajoutent dans tous les cas.

De cette étude, il ressort que le problème pourra être abordé par l'évaluation successive:

- des caractéristiques électroniques du composé considéré plan et dans un solvant déterminé ;
- des contraintes stériques et de l'angle qu'elles vont imposer ;
- de la répartition électronique résultante.

Le premier point peut être acquis par l'étude théorique de la forme considérée plane ou de la mérocyanine analogue.

Les interactions stériques peuvent être atteintes par un simple calcul d'interactions de type VAN DER WAALS. L'angle total imposé est théoriquement fonction de la répartition électronique. Pourtant si l'on remarque que l'énergie impliquée dans les interactions stériques s'exprime en I/r^6 et donc varie très rapidement en fonction de l'angle, beaucoup plus vite que l'énergie électronique, on peut dire que l'on aura le plus souvent une bonne approximation de l'angle en le choisissant tel qu'il réduise à une valeur raisonnable les contraintes stériques.

Une telle démarche devrait permettre d'obtenir une représentation approchée de la structure des formes ouvertes suffisamment proche de la réalité pour pouvoir envisager l'emploi d'une méthode optimisant l'énergie simultanément par rapport aux deux types de paramètres.

Nous avons appliqué une telle méthodologie à la détermination des structures des formes ouvertes de spiropyrannes benzothiazoliniques.

L'étude des caractéristiques électroniques des formes considérées planes et des mérocyanines a été réalisée par la méthode CNDO 2. Les modèles étudiés sont présentés de façon analogue aux formes fermées.

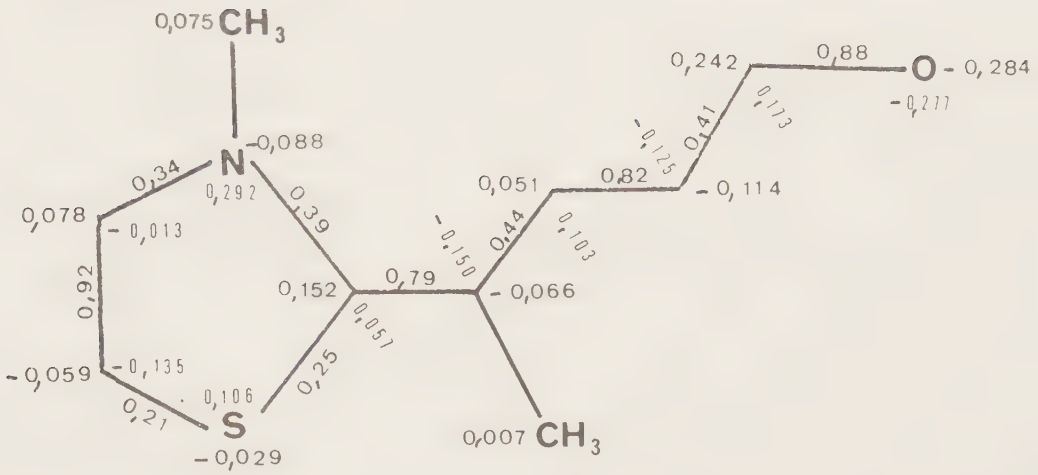
Caractéristiques géométriques utilisées

Pour la partie benzothiazolinique, nous avons utilisé les valeurs issues de la géométrie proposée par E. MILER SRENGER (voir p. 99) L'autre partie subissant des modifications d'un modèle à l'autre, les valeurs employées seront précisées dans chaque cas.

La liaison C-O sera disposée indifféremment en cis ou en trans par rapport à l'enchaînement carboné. La méthode employée ne fait pas de différence entre ces isomères du point de vue électronique.

Nous adopterons dans la suite de ce texte la terminologie proposée par DAHNE (12). Ainsi, nous appellerons structure polyénique un enchaînement d'atomes de carbone hybridés en sp^2 tel que les indices de liaison soient alternés et présentent des différences notables. Nous appellerons structure polyméthinique un enchaînement d'atomes de carbone hybridés en sp^2 tel que les indices de liaison soient quasiment identiques autour de chaque carbone.

Les modèles suivants seront considérés à l'état plan.



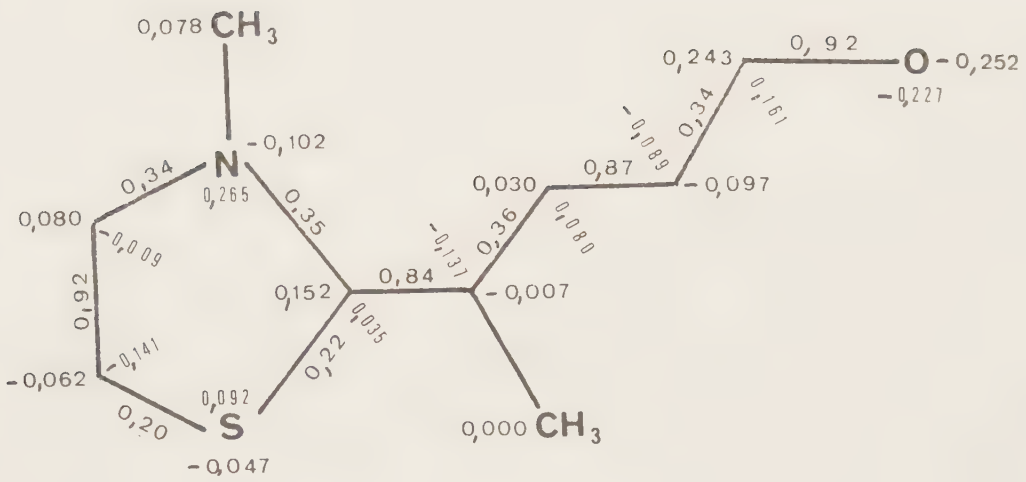
E.T. -112,813

Forme ouverte FO1a.

C'est la forme ouverte correspondant au modèle FFI. La géométrie de la partie 2 étant inconnue, nous avons arbitrairement choisi pour ce modèle une structure polyméthinique. Toutes les distances entre atomes de carbone ont été prises égales à 1,40 Å, soit une valeur intermédiaire entre une liaison simple et double. De même, la longueur de la liaison C-O a été prise égale à 1,26 Å suivant le même principe.

L'examen des charges et des indices de liaison obtenus permet d'attribuer à ces formes une structure théorique peu chargée et présentant un caractère polyénique assez marqué.

Notons que l'atome d'azote est globalement négatif. Ceci peut paraître en contradiction avec l'écriture habituelle qui lui attribue une charge positive. On voit qu'en fait, cette représentation se réfère à la charge π qui est, elle, effectivement très positive. Le doublet π de l'azote vient compenser la charge positive développée sur l'atome de carbone 2, mais la polarisation σ qui est orientée en sens contraire est aussi importante d'où un bilan légèrement négatif. Ceci est en accord avec les observations théoriques réalisées sur les sels de benzothiazolium (11). La même situation peut être observée sur le soufre mais de façon moins importante.



E.T. -112,783

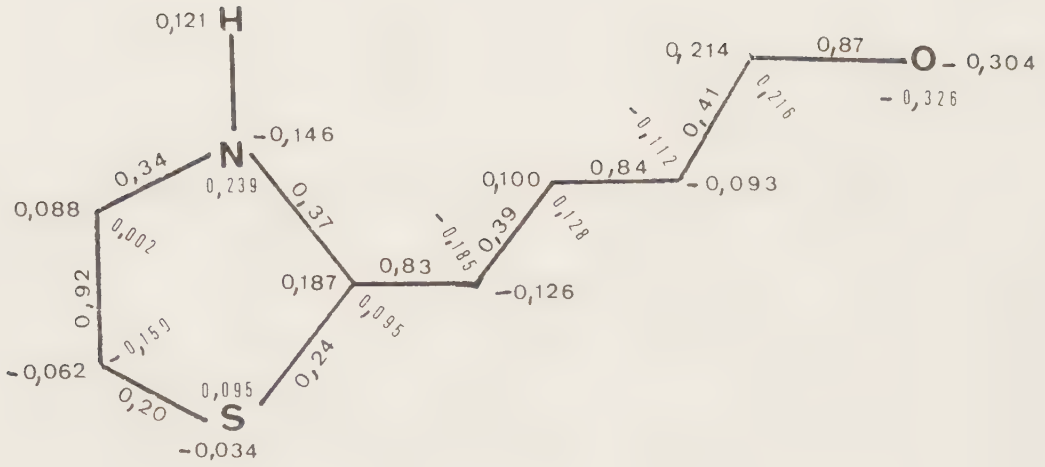
Forme ouverte FO1b

A la vue des résultats précédents, nous avons repris le même calcul mais en modifiant la géométrie de la partie 2. Le système d'atomes 2-3-4-4a a été identifié au butadiène et le système 4a-8a-1 au crotonaldéhyde.

Les résultats montrent que sur la chaîne polyénique, la localisation des doubles liaisons est renforcée. On observe également une diminution des charges π portées par les atomes de carbone de cette chaîne. DAHNÈ((12) a étudié les systèmes hydrocarbonés insaturés. Il a montré que dans les structures de type polyénique, les doubles liaisons étaient très localisées et les charges portées très faibles. Au contraire, dans les structures de type polyméthinique, les indices de liaisons π étaient égaux, les distances entre atomes de carbone égales et les charges π importantes et alternées le long de la chaîne.

Nos calculs rendent bien compte de cette situation. Notons que cet effet est très homogène et se manifeste jusqu'aux hétéroatomes de la partie 1.

Remarquons que l'énergie totale trouvée est légèrement supérieure à celle de FO1a.

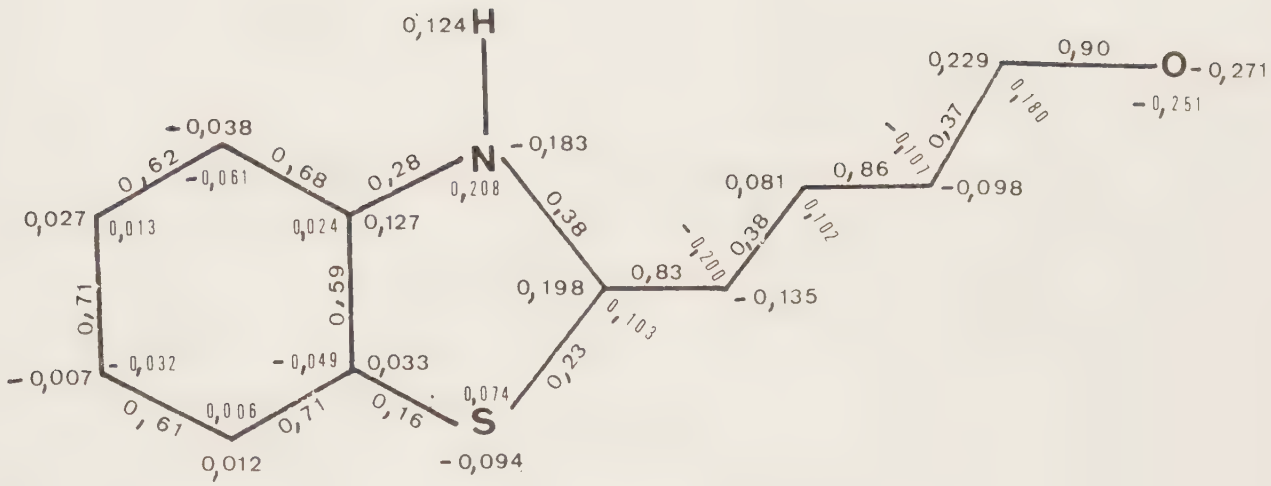


E.T. -[illegible]

Forme ouverte FO1c

Dans cet exemple, nous avons porté la longueur de la liaison C-O à 1,36 Å, c'est-à-dire à une longueur proche de celle d'une liaison phénate. Ceci de façon à s'assurer que la structure polyénique n'était pas imposée par la liaison C-O courte.

Les résultats montrent, par l'examen des charges et des indices de liaisons, qu'il n'en est rien.



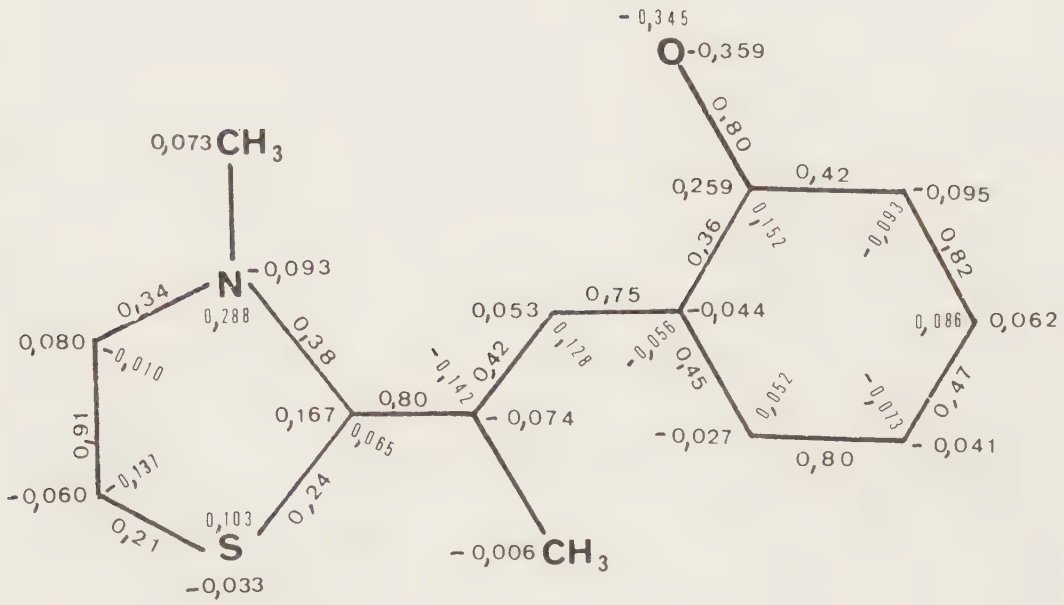
E.T. -145,551

Forme ouverte FO2

Cette structure correspond à la forme fermée FF2. La partie benzothiazolinique est celle de FF2. La partie polyénique a été choisie intermédiairement entre FO1a et FO1b.

Les résultats montrent que l'adjonction du benzène ne modifie pas sensiblement les caractéristiques électroniques.

Par contre, sa présence entraîne certainement une stabilisation énergétique notable du système.



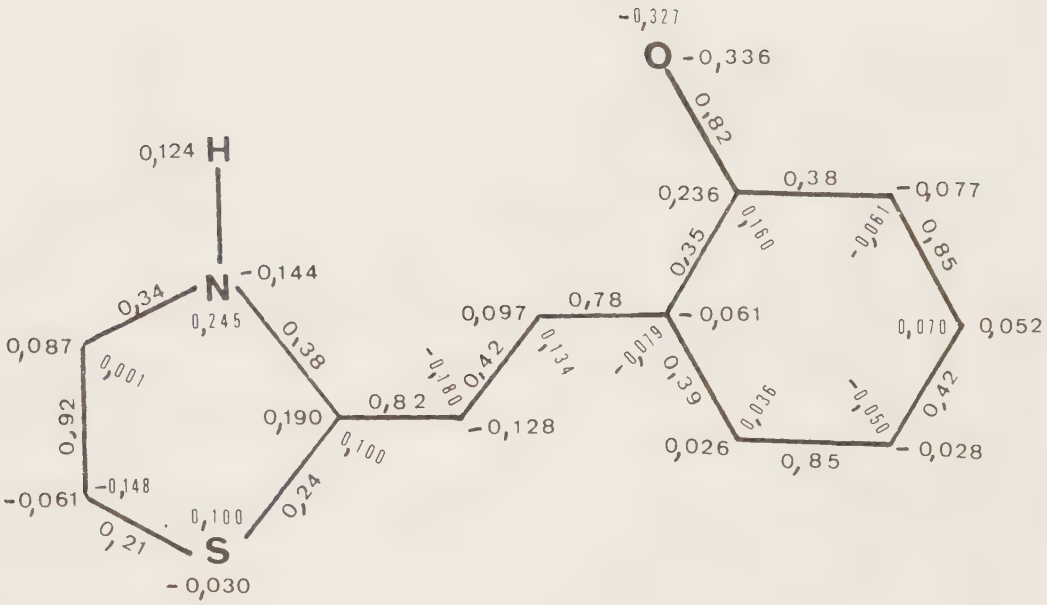
E.T. -142,556

Forme ouverte FO3a

Dans cet essai, nous avons ajouté le benzène de la partie 2. La géométrie utilisée est celle de FO1a en construisant un benzène normal dont toutes les distances entre atomes de carbone font 1,40 Å et les angles 120°.

On remarque immédiatement que le benzène est très perturbé. La structure obtenue est fortement quinonique.

Notons que la charge de l'atome d'oxygène a notablement augmenté par rapport à FO1a et que la chaîne reliant les deux cycles présente encore un caractère polyénique marqué.



E.T. -125,434

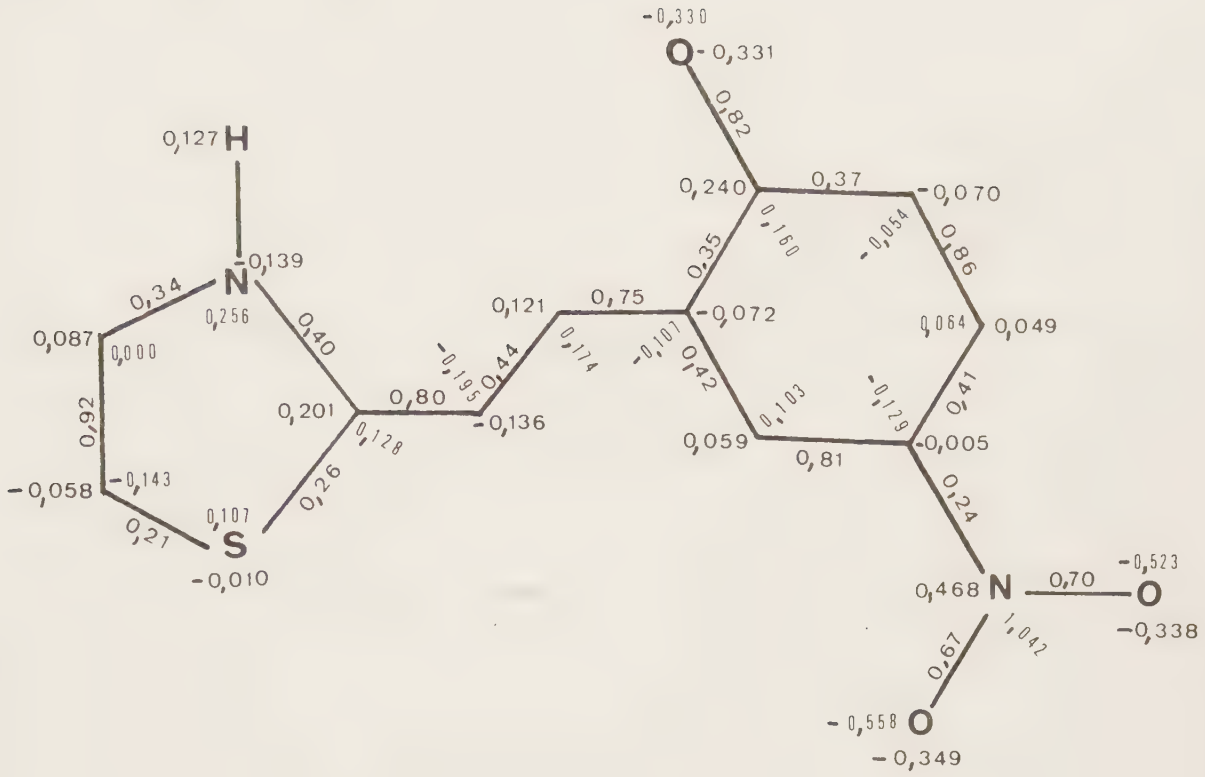
Forme ouverte FO3b

Nous avons repris le calcul précédent en conservant la partie I inchangée. Les longueurs de liaisons de l'autre partie ont été calculées à partir des indices de liaisons obtenus dans le modèle FO3a en utilisant les relations classiques liant ces grandeurs (13).

Les résultats montrent que le caractère quinonique est légèrement renforcé, ce à quoi l'on pouvait s'attendre.

Cette structure, obtenue par un processus d'itération sur la géométrie, constitue le modèle théoriquement le plus proche de la réalité que nous ayons calculé. Nous le considèrerons comme tel et nous en servirons souvent comme référence.

Notons que cette forme n'est pas aussi polyénique que celle que nous avions adopté pour FO1b. Nous avions donc probablement exagéré ce caractère dans la géométrie utilisée, ce qui est en accord avec la différence d'énergie observée.



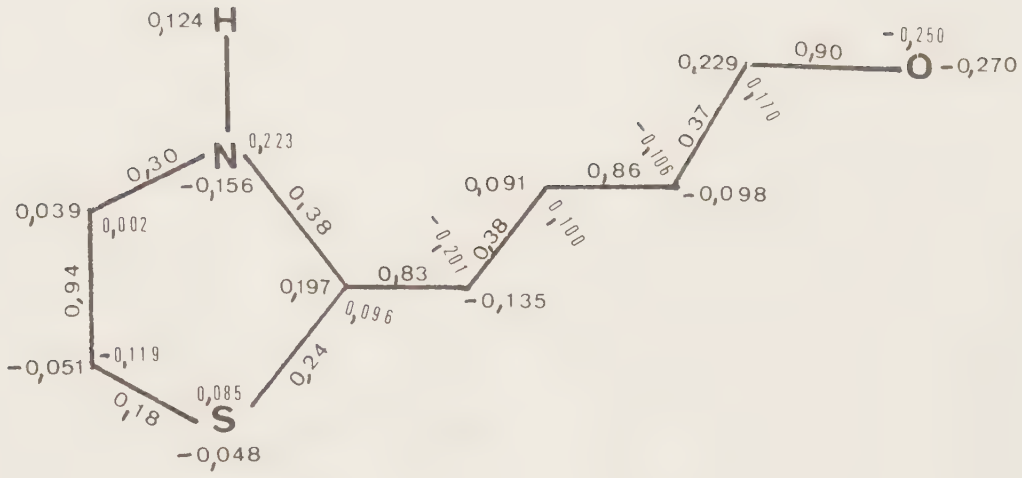
E.T. -173,263

Forme ouverte FO4

Ce modèle correspond à la forme ouverte FF4. La géométrie utilisée est celle de FO3b à laquelle on a jouté le groupement nitro.

On remarque que la structure électronique est peu affectée. Ce résultat est assez surprenant. L'expérimentateur s'attend généralement à observer un effet électron attracteur notable exercé de la part de ce groupement. Pourtant quelques études récentes sur le nitroéthylène (31)et sur le nitrobenzène (24, 25) montrent que le groupement nitro participe peu au système électronique π de l'état fondamental de ces molécules. Un indice de liaison de 0,2 entre l'atome d'azote et l'atome de carbone auquel il est lié rend bien compte du moment dipolaire observé de ces composés. Cependant, la méthode CNDO 2 semble conduire dans certains cas à des résultats peu cohérents dans le traitement de ce groupement (29).

Il est donc difficile de juger de la bonne représentation du modèle envisagé et des indications expérimentales devront être recherchées.



E.T. -95,506

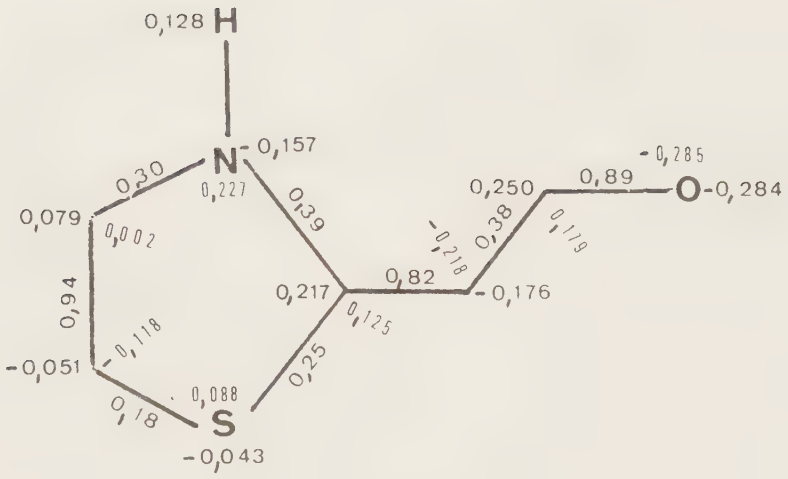
Il nous a paru intéressant de tenter de retrouver, sur nos modèles, par le calcul, les effets produits par certaines modifications de structure que l'on a pu observer sur les colorants de type mérocyanine.

Merocyanine MI

Cette structure est celle d'une forme ouverte simplifiée dans laquelle on a remplacé les groupements méthyle par des hydrogènes.

La géométrie est celle de FO2 en supprimant le benzène.

Les résultats sont bien entendu analogues à ceux que nous avons déjà obtenus. Ces caractéristiques nous serviront de référence dans cette série.



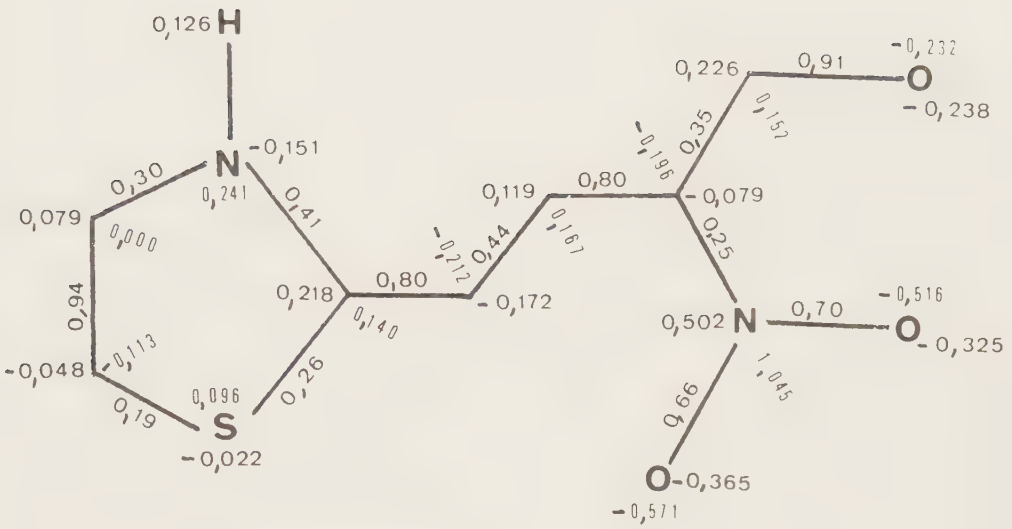
E.T. -79,0[illegible]

Merocyanine M2

Dans cet exemple, nous avons réduit la longueur de la chaîne polyénique par suppression des carbones 3 et 4. Les autres éléments sont conservés identiques à M1.

Une telle opération est connue pour augmenter le caractère dipolaire de telles formes et déplacer le système polyénique vers une structure plus polyméthinique (12).

C'est effectivement ce que l'on constate sur les résultats. Les indices de liaisons π ont peu varié, mais les charges portées ont subi une perturbation sensible.



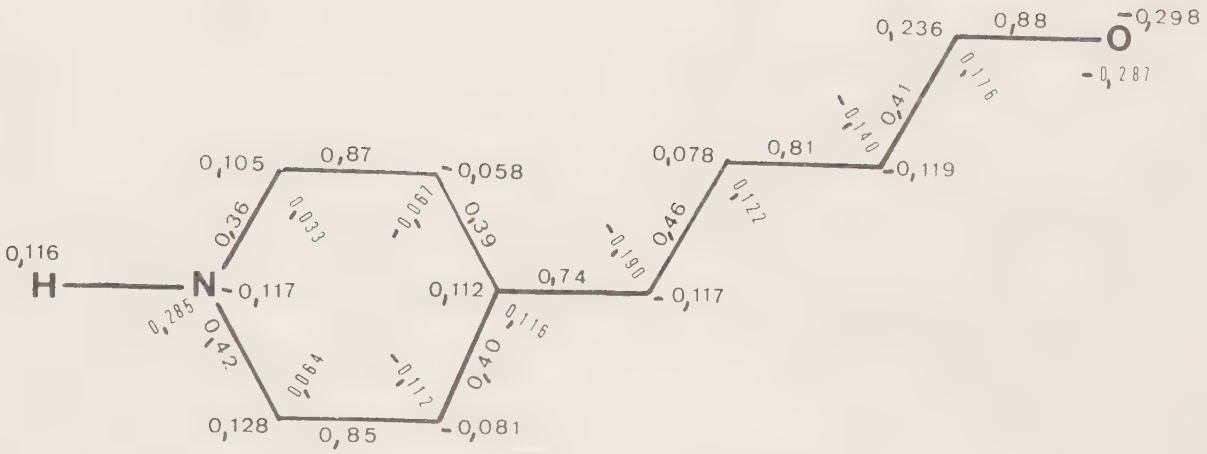
E.T. -143,329

Mérocyanine M3

Cette structure est dérivée de M1 par addition d'un groupement nitro sur le carbone 4a. La géométrie est conservée inchangée.

Une telle modification est sensée déplacer fortement le système vers une structure plus polyméthinique (14).

Les résultats montrent que le déplacement électronique a lieu dans le sens attendu mais que son importance est anormalement faible. Il semble que la méthode de calcul ne rende pas suffisamment compte de l'effet électron attracteur du groupement nitro. Des modifications de paramètres pourraient probablement améliorer ces résultats.



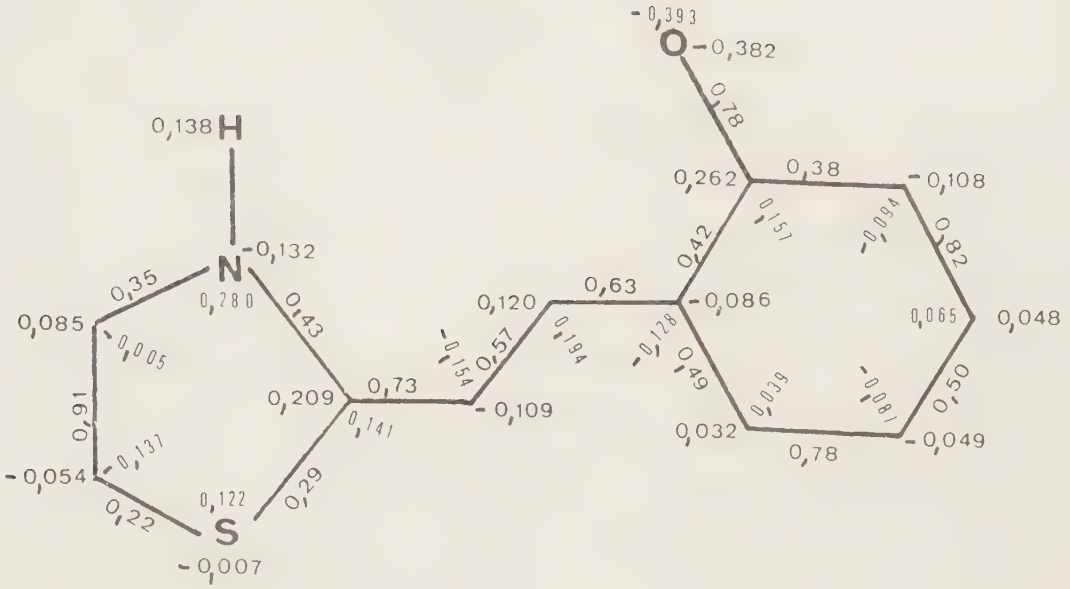
E.T. -100,585

Merocyanine M4

Dans cet exemple, nous avons remplacé la partie 1 par un hétérocycle azoté différent. La chaîne polyénique a été conservée identique à celle de M1.

L'hétérocycle utilisé est connu pour être plus électron donneur qu'un benzothiazole (15). On pourrait donc s'attendre à observer un écoulement des électrons π vers l'atome d'oxygène.

Les résultats reflètent bien un tel effet.



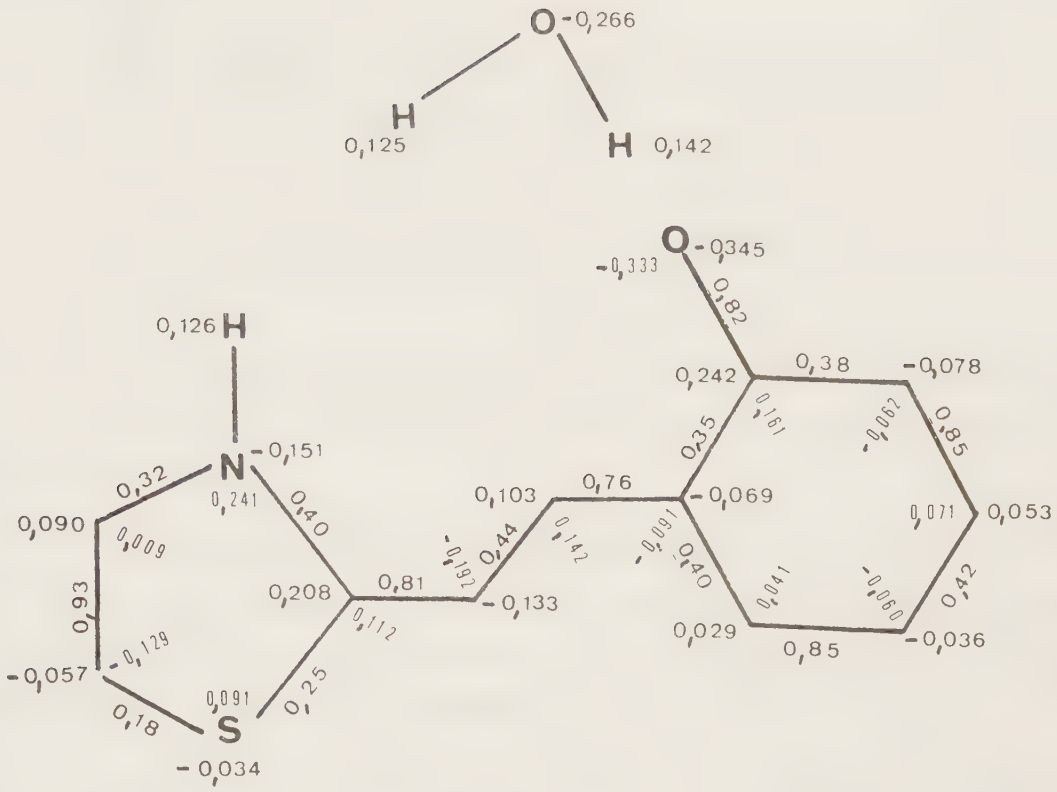
E.T. -1[illegible]

Forme ouverte FO3c

Dans ce modèle, nous avons tenté de modifier la répartition électronique en choisissant la géométrie de la façon suivante :
Les longueurs des liaisons C2-C3, C3-C4 et C4-C4a ont été prises respectivement égales à 1,40, 1,35 et 1,46 Å.

Les longueurs de liaison du benzène ont été prises égales à 1,40 Å. La longueur de la liaison C-O a été conservée.

Le déplacement électronique est très net. On voit cependant qu'il ne correspond pas à la géométrie imposée. L'énergie totale est plus élevée que dans le modèle FO3b mais moins que ce à quoi l'on aurait pu s'attendre. Ces remarques peuvent suggérer que la polarisabilité de ces formes doit être importante.



E.T. -145,354

Forme ouverte FO5

Dans le but d'apprécier la polarisabilité de telles structures, nous avons disposé une molécule d'eau au voisinage de l'atome d'oxygène de la forme FO3b. L'un des atomes d'hydrogène de l'eau a été disposé à la distance d'une liaison hydrogène de l'atome d'oxygène de la mérocyanine.

Les résultats montrent que la répartition électronique est déplacée. Les charges portées par l'oxygène et le carbone 2 augmentent légèrement. De même, l'effet est homogène sur la chaîne polyénique. Il est cependant peu important. La faiblesse des variations observées peut s'expliquer en remarquant que l'énergie impliquée dans ce modèle est certainement très inférieure à celle d'une solvatation réelle dans un solvant polaire par exemple.

Ayant déterminé la structure électronique de formes ouvertes de spiropyrannes considérées planes, nous devions, conformément à la méthode exposée, évaluer les interactions stériques et rechercher l'angle qu'elles allaient imposer sur la chaîne liant les deux parties de ces molécules.

Nous avons choisi de poursuivre cette étude sur le modèle FO3b dont la représentation précédemment obtenue semble la plus satisfaisante.

La méthode CNDO/2 est mal adaptée aux problèmes de conformation. Aussi avons-nous préféré utiliser d'autres méthodes pour l'évaluation des contraintes stériques et de l'angle imposé. Ce travail a été réalisé en collaboration avec A. SAMAT (10).

Nous avons procédé ainsi : l'étude des interactions stériques par la méthode WESTHEIMER simplifiée nous a permis d'identifier le stéréoisomère plan le plus stable qui est celui que nous avons considéré dans les modèles précédents. Ces calculs ont également montré que les contraintes principales étaient dues à la proximité des substituants des positions 3 et 5 d'une part et 4 et 3' d'autre part.

La recherche de l'angle imposé a été conduite par la méthode E.H.T. qui est actuellement la mieux adaptée à ce type de problème. Cette méthode calcule l'énergie totale d'une molécule en fonction de la géométrie choisie. Elle prend en compte simultanément les paramètres électroniques et stériques mais elle n'est pas itérative et donc ne modifie pas ces paramètres pour rechercher le minimum énergétique.

La forme FO3b envisagée présente un caractère polyénique marqué et on peut penser que sa polarisabilité doit être assez importante. Conformément aux principes établis précédemment, une torsion se produira certainement autour de la seule liaison 3-4. Nous avons recherché l'angle imposé sur cette liaison en fonction du substituant placé en position 3. Nous avons envisagé les cas ou celui-ci est : un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, un groupement isopropyle.

L'angle correspondant à l'énergie minimale dans chacun de ces cas a été recherché en calculant l'énergie de ces modèles en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison 3-4.

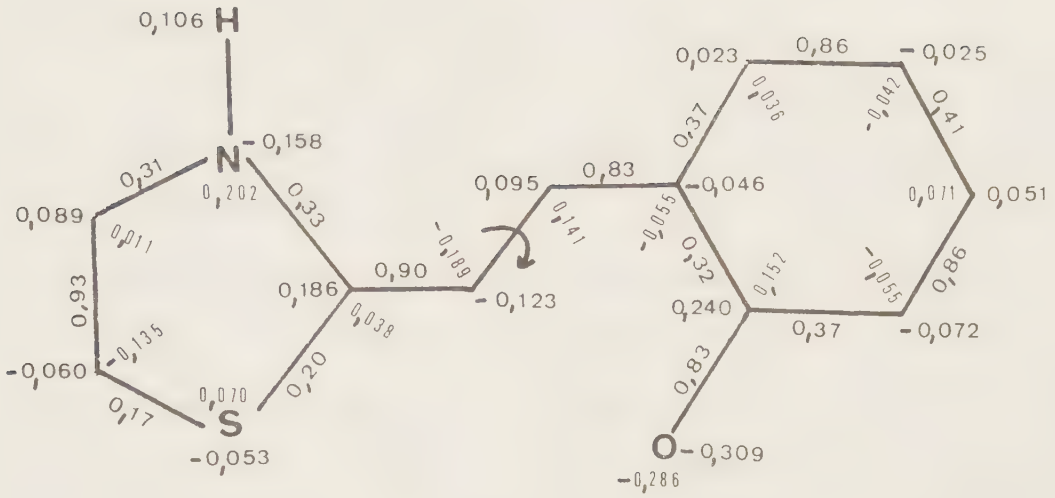
Les angles ainsi déterminés et les différences d'énergie des formes obtenues avec les formes planes correspondantes sont portés dans le tableau suivant.

Substituant en 3	Angle en degrés	$E - E_O$ en ev
H	50	-0,55
CH_3	70	-2,53
iPr	75	-16,1

Ainsi que nous l'avons alors remarqué, ces angles sont probablement surestimés et ceci d'autant plus que la différence d'énergie rapportée est plus faible. Ils donnent néanmoins une indication intéressante et pourront éventuellement être ajustés sur les données expérimentales (lorsque celles-ci seront disponibles) par une paramétrisation différente de la méthode.

La méthode E.H.T. donne le plus souvent une mauvaise représentation des répartitions électroniques. Nous avons donc entrepris de calculer ces caractéristiques dans les formes non planes par la méthode CNDO/2.

Nous aurions théoriquement dû envisager divers modèles affectés des angles de torsion calculés. Cependant, d'après les principes précédemment établis, la structure électronique des formes planes étant fortement polyénique, on pouvait s'attendre à n'observer que de faibles variations de la répartition électronique. De façon à vérifier la validité de ces principes, nous avons cherché à accentuer l'effet produit par ces torsions en disposant les deux parties de la molécule dans des plans perpendiculaires, ce qui correspond au cas extrême d'un substituant très encombrant tel qu'un groupement tertiobutyle.



E.T. -125,459

Forme Ouverte Gauche ISOC

La forme précédente est issue d'une forme plane que nous qualifierons de trans, c'est-à-dire dans laquelle les liaisons entre les atomes de carbone 2, 3, 4, 4a et 8a sont en position trans les unes par rapport aux autres. Les formes cis correspondantes, dans lesquelles ces mêmes atomes sont en position cis, sont très improbables du fait d'interactions stériques considérables.

Cependant, si l'on considère que des formes gauches peuvent être stables, il est raisonnable d'envisager l'existence de formes non planes dérivées d'isomères cis. C'est ce que nous avons fait dans ce calcul.

Ce modèle est obtenu à partir de ISOT en imposant une rotation de 180° autour de la liaison 4-4a.

Ceci donne un autre isomère de forme ouverte dans lequel l'oxygène se trouve rapproché de l'atome de carbone 2. La structure électronique obtenue est très semblable à celle de ISOT et appelle les mêmes remarques.

Notons que l'énergie totale est encore plus basse que dans l'exemple précédent.

Ces calculs nous ont permis de déterminer la structure théorique des formes ouvertes de spiropyrannes.

La confrontation avec les résultats expérimentaux publiés s'avère très difficile. Les très nombreux résultats rapportés concernent essentiellement deux points :

- les caractéristiques cinétiques de décoloration thermique ;
- les spectres d'absorption dans le domaine visible.

Les caractéristiques cinétiques ne sont, à notre avis, pas exploitables pour le moment, bien que la plupart des auteurs aient essayé d'établir des corrélations avec la structure. Nous pensons que ce problème ne sera abordable que lorsque la nature des formes impliquées et les mécanismes de refermeture seront connus.

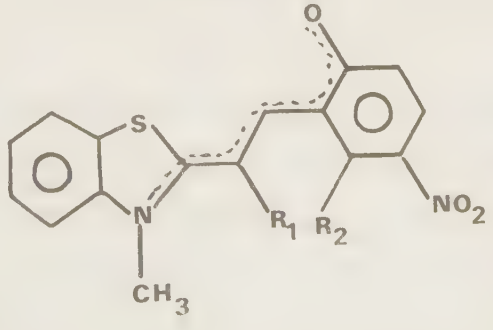
Les spectres d'absorption dans le domaine visible seraient a priori plus utiles. Cependant, leur exploitation se heurte à deux difficultés.

La première est la grande disparité des conditions d'enregistrement de ces spectres. De ce fait, le nombre de comparaisons utiles que l'on peut réaliser se trouve considérablement restreint.

La deuxième est d'ordre fondamental. Actuellement, deux théories de la coloration des mérocyanines s'affrontent (16 à 23) et aucune loi certaine ne lie la longueur d'onde d'absorption maximum à la structure électronique de ces composés.

Nous mentionnerons cependant deux faits expérimentaux qui peuvent confirmer les structures et les principes théoriques établis.

La longueur d'onde d'absorption maximum, dans un solvant donné, de composés tels que les suivants

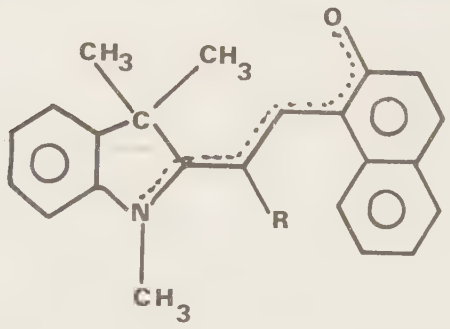


dans lesquels R_1 et R_2 sont des atomes d'hydrogène ou des groupements méthyle, varie en fonction de ces substituants.

On note ainsi dans l'acétonitrile : (26)

R_1	H	CH_3	CH_3
R_2	H	H	CH_3
λ nm	542	496	420

Par contre dans des composés tels que les suivants



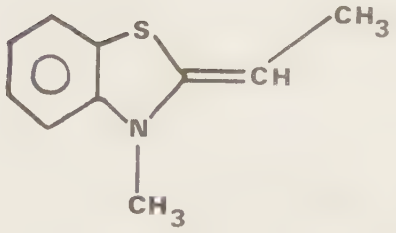
la longueur d'onde d'absorption maximum n'est pratiquement pas modifiée lorsque l'encombrement du substituant R varie (25, 35).

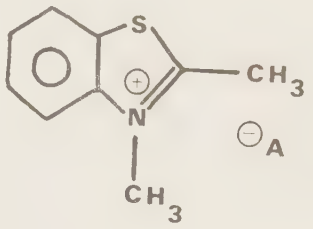
Il semble donc que l'effet hypsochrome très important noté dans le premier exemple ne soit pas dû à un moindre recouvrement des systèmes π des parties I et II de ces molécules mais plutôt à une modification de la structure électronique. On peut en effet remarquer que, d'après les calculs réalisés, les structures électroniques des composés cités dans le deuxième exemple, du fait d'une structure très polyénique, ne subissent que de faibles perturbations lors d'une torsion. Par contre, les modifications seront beaucoup plus importantes dans les composés mentionnés dans le premier exemple, du fait d'une structure plus polyméthinique.

Il existe également une méthode directe d'investigation de la structure électronique de ces composés qui, semble-t-il, a été très peu exploitée. Elle utilise la résonance magnétique nucléaire. Le déplacement chimique δ des protons du groupement méthyle porté par l'atome d'azote de la mérocyanine est lié aux caractéristiques du système électronique.

Le principe est simple et repose sur l'observation suivante :

Dans un méthylène-2 benzothiazoline qui correspond formellement à une forme polyénique non chargée, le déplacement chimique de ces protons est de 3,06 ppm pour un indice de liaison $C_{3'}$-N de 0,20 (34). Dans un sel de benzothiazolium qui correspond à une forme polyénique dipolaire, il est de 4,14 ppm (27) pour un indice de liaison de 0,74 (11).

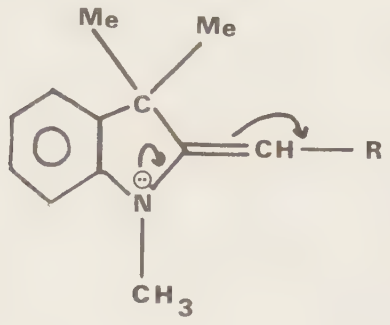




On voit comment on pourra, par ce moyen, mesurer la participation du doublet électronique de l'atome d'azote dans le système π de la molécule.

R.C. BERTELSON (14) a réalisé une étude de mérocyanines par cette méthode. L'hétérocycle constituant la partie I n'était pas un benzothiazole mais un noyau indole. Ceci ne modifie pratiquement pas les structures électroniques. Les valeurs des déplacements chimiques des protons des deux formes extrêmes correspondantes sont de 3,02 et 4,10 ppm. Les mérocyanines étudiées par cet auteur différaient par la nature de la partie II de la molécule.

Il a ainsi étudié entre autres (Solvant chloroforme) (28)



R	δ
$-C(=O)-CH_3$	3,20
$-CH=CH-NO_2$	3,30
$-C(=O)-C_6H_5$	3,35
$-C(=O)-C_6H_4-NO_2$	3,40
$-CH-C(NO_2)-CH=O$	3,62
$-N=NH^+-C_6H_4-I^-$	3,96

Les modèles M2 et M3 que nous avons étudié par les méthodes théoriques ont été choisis dans cette série de façon à pouvoir réaliser les comparaisons nécessaires. On constate ainsi que si M2 parait bien représenté, M3 est en mauvais accord avec ces mesures. Ceci montre bien que la méthode CNDO/2 sous estime beaucoup l'effet électron attracteur du groupement nitro. Nous avons déjà évoqué ce point.

L'auteur de ces travaux a utilisé un solvant unique et n'a malheureusement pas vérifié si le déplacement chimique variait également en fonction de la polarité du milieu.

Cette méthode n'a apparemment pas été reprise par d'autres auteurs. Il nous semble pourtant qu'elle devrait être développée car elle constitue une méthode d'investigation directe et donc assurément objective.

Elle devrait pouvoir être appliquée sans difficultés à l'étude des mérocyanines et apporter par là des renseignements précieux sur la structure électronique de ces composés.

Nous avons, pour notre part, envisagé son application à l'étude directe des formes ouvertes de spiropyrannes. Nous nous sommes heurté à un problème technologique. Il est très difficile d'obtenir une concentration en forme ouverte suffisante pour atteindre les valeurs cherchées, compte tenu des performances actuelles des appareils de mesure. Il semble cependant que la nouvelle génération de matériels et en particulier ceux munis d'un système d'accumulation en série de Fourier puissent permettre de telles études. Nous n'avons malheureusement pas pu disposer d'un tel appareil.

CONCLUSION

L'étude des espèces impliquées dans un cycle photochrome nous a conduit à mettre en évidence l'influence des interactions stériques dans les formes ouvertes de spiropyrannes.

Nous avons proposé un modèle et des méthodes susceptibles de faciliter l'étude de ces photomérocyanines qui constituent, comme on l'a vu, une classe de composés assez particulière.

Les études théoriques des formes fermées et ouvertes se révèlent intéressantes quoique les effets du groupement nitro soient actuellement mal représentés. On peut cependant espérer que ce défaut, dû à la méthode, pourra être corrigé et qu'il deviendra ainsi possible de déterminer par un simple calcul les structures exactes de ces composés.

Les études cinétiques devraient, par la suite, permettre de comparer les effets des différents paramètres sur les stabilités relatives de ces formes et des états de transitions auxquels ils conduisent, d'identifier ainsi la nature de ces derniers et donc de reconnaître les mécanismes du photochromisme.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.W. CAGLE et H. EYRING
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 3628

(2) O. CHAUDE et J.L. MASSE
Bull. Soc. chim. 1955 p. 625

(3) B. TINLAND et C. DECORET
Gazz. chim. ital. 1971, 101, 792

(4) J.A. POPLE, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL
J. chem. Phys. 1965, 43, s 129

(5) J.A. POPLE et G.A. SEGAL
J. chem. Phys. 1965, 43, s 136

(6) J.A. POPLE et G.A. SEGAL
J. chem. Phys. 1966, 44, 3289

(7) E. MILER SRENGER
Bull. Soc. chim. 1969, p. 3970

(8) "Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions"
Special publication n° 11 et 18, London, The Chemical Society, 1958 et 1965

(9) C.A. COULSON et H.C. LONGUET-HIGGINS
Proc. Roy. Soc. A 1947, 191, 39 et A 1948, 192, 27

(10) A. SAMAT, R. GUGLIELMETTI, Y. FERRE, H. POMMIER et J. METZGER
J. Chim. phys. (à paraître)

(11) Y. FERRE, E.J. VINCENT, H. LARIVE et J. METZGER
Bull. Soc. chim. (à paraître)

(12) R. RADEGLIA et S. DAHNE
J. of Molecular Structure 1970, 5, 399

(13) A. JULG et O. JULG
Théoret. Chim. Acta. 1971, 22, 353

(14) R.C. BERTELSON
J. org. Chem. 1965, 30, 2875

(15) L.G.S. BROOKER
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 1094

(16) T.H. FORSTER
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 1939, 45, 570

(17) K. DIMROTH
Angew. Chem. 1948, 60, 70 et Chimia 1961, 15, 80

(18) A.I. KIPRIANOV
Russian Chem. Rev. 1960, 29, 618

(19) S. HUNIG
Ann. Chem. 1960, 690, 9

(20) W.T. SIMPSON
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 5359

(21) J.R. PLATT
J. chem. Phys. 1961, 34, 862

(22) W. LIPTAY
Angew. Chem. internat. Ed. 1969, 8 177

(23) H. KUHN et A. SCHWEIG
Chem. Phys. Letters 1967, 1, 255

(24) L.G.S. BROOKER
J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 5326

(25) R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG et E. FISCHER
J. chem. Soc. 1961, p. 156

(26) P.H. VANDEWYER, J. HOEFNAGELS et G. SMETS
Tetrahedron 1969, 25, 3251

(27) R. GUGLIELMETTI, E.J. VINCENT et J. METZGER
Bull. Soc. chim. 1967, p. 4195

(28) R.C. BERTELSON
Communication personnelle

(29) B. TINLAND
Théoret. chim. Acta 1969, 13, 171

(30) C. REICHARDT
Effets de solvants en chimie organique
Flammarion Science 1971

(31) C. LEIBOVICI et J.F. LABARRE
J. Chim. phys. 1970, 67, 1664

(32) M. BONNAFOUS et J.F. LABARRE
J. Chim. phys. 1970, 67, 1657

(33) M. DEVANNEAUX, J. DEVANNEAUX, J.F. LABARRE et C. LEIBOVICI
J. Chim. phys. 1970, 67, 1949

(34) J. METZGER, H. LARIVE, E.J. VINCENT et R. DENNILAULER
J. Chim. phys. 1963, 60, 944

(35) G.H. BROWN
Techniques of chemistry Vol. 3 A. VEISSERGER
WILEY Interscience 1971

CONCLUSION

Notre travail de synthèse nous a permis de préparer des spiropyrannes benzothiazoliniques substitués par des chaînes grasses.★ Assez inhabituel, il tentait de concilier deux domaines de la chimie qui ont peu souvent l'occasion de se rencontrer : la synthèse hétérocyclique et la chimie des corps gras.

Les produits obtenus doivent permettre de réaliser les essais préliminaires utilisant leurs possibilités de conditionnement particulières. Nous espérons qu'ils ne décevront pas les espoirs que l'on a fondé sur eux et qui ont motivé ce travail.

L'approche théorique de la structure des formes ouvertes de spiropyrannes constitue notre collaboration à l'élucidation des nombreux aspects du photochromisme qui restent méconnus. Le développement des modèles proposés devrait permettre de faire progresser la connaissance et la prévision du phénomène dont les mécanismes allaient s'obscurcissant au fur et à mesure que les résultats expérimentaux, apparemment contradictoires aux vues des théories précédentes, s'accumulaient.

Nous voudrions terminer en évoquant quelques unes des applications les plus prometteuses de ces composés. Leur importance potentielle permet de comprendre les raisons pour lesquelles un certain nombre de chercheurs ont quelque peu négligé les études fondamentales au profit de la recherche appliquée.

Les applications des photochromes et plus particulièrement des spiropyrannes exploitent leurs propriétés particulières :

- sensibilité aux radiations ;
- sensibilité thermique ou chimique ;
- changements de couleur spécifiques ;
- reversibilité.

★ Les méthodes de préparation de ces nouveaux composés ont fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet.

Toutes les applications relatives à un matériau doué d'une photo-sensibilité réversible peuvent être envisagées. Elles sont très nombreuses. R.C. BERTELSON en a fait en 1971 une revue très complète qui comprend 583 références, dont de nombreux brevets (1). Nous voudrions donner ici un aperçu des plus importantes.

Photographie

L'utilisation de ces substances en photographie fait intervenir plus spécialement leur sensibilité aux radiations. L'un des avantages de ce type de composés réside dans la très grande finesse des images obtenues, le "grain" étant théoriquement moléculaire. Un autre, non moins important, est le fait que le procédé soit autodéveloppant, c'est-à-dire ne nécessite aucun traitement destiné à faire apparaître l'image. La reversibilité du phénomène n'est pas critique. Il suffit en effet de choisir convenablement le matériau de façon à ce que le temps de décoloration spontané dans les conditions d'utilisation soit très long, comparé au temps nécessaire pour faire apparaître l'image. On peut même en tirer profit puisqu'elle permet de disposer de films effaçables et réutilisables. Chacun peut imaginer l'intérêt de posséder un film qui permette d'observer instantanément une image de très haute définition qui peut être à volonté transférée sur une émulsion classique ou partiellement ou totalement effaçée, le film pouvant alors être utilisé à nouveau.

Ce procédé est actuellement limité par la faible sensibilité au domaine visible ainsi que par le faible rendement de coloration qui nécessite des intensités lumineuses très importantes, même en ultraviolet. Ces restrictions destinent ces substances à servir plus spécialement d'intermédiaires dans les procédés photographiques industriels. Nous citerons un exemple de réalisation faisant apparaître leur intérêt dans ce domaine.

La National Cash Register Co. a développé un procédé de stockage de documents sous forme de micro-images utilisant comme support les microfiches "PCMI" (PhotoChromic Micro Image) (2). Le document original est tout d'abord microfilmé de façon classique, puis l'image est encore condensée sur une surface contenant des composés photochromes. Un contrôle de qualité est réalisé à ce stade. Les informations portées par les microfiches sélectionnées sont ensuite transférées par contact sur un film photographique à haute résolution et conservées ainsi. La lecture se fait par l'intermédiaire d'une visionneuse à fort grossissement. La capacité de ces microfiches est d'environ 2 000 lignes par millimètre ou 10^8 bits par cm^2.

Dans de telles conditions, le contrôle des opérations de réduction, très délicates, prend une importance capitale. En effet, on conçoit clairement que pour une microfiche, plus la quantité d'informations croît, plus la probabilité de trouver une erreur ou un défaut augmente. Aux rapports de réduction utilisés, cette probabilité est loin d'être négligeable. Il est donc essentiel de contrôler la qualité de chaque fiche et de pouvoir aisément corriger les défectuosités par effacement partiel ou total et réenregistrement. Les photochromes ont apporté à ce type de problèmes une solution élégante.

Ecrans de protection

C'est historiquement l'une des premières applications envisagées. La composition de verres ou de vernis à base de photochromes a déjà permis de réaliser des lunettes et des vitres d'immeubles s'obscurcissant au soleil et retrouvant leur transparence à l'ombre. En fait, ces applications sont relativement mineures comparées à l'intérêt que les militaires portent à ces substances pour la réalisation d'écrans protecteurs contre l'éclair atomique. Nous ne développerons pas ce type d'applications car les informations manquent à leur sujet. Notons simplement que des cockpits d'avions et de chars de combat existent déjà.

Bascule photochimique pour ordinateur

Un photochrome ayant deux états stables différents, identifiables et pouvant être commutés de l'un à l'autre, peut être utilisé comme élément de mémoire dans un calculateur numérique à logique binaire. C'est à HIRSHBERG que revient le mérite d'avoir proposé les photochromes pour ce type d'applications en 1955-56 (3). A sa suite, de nombreux laboratoires ont travaillé sur les mémoires photochromes.

La National Cash Register démontrait, dès 1956, les possibilités des spiropyrannes dans ce domaines en construisant un modèle de calculateur. Une surface imprégnée de photochromes était "écrite" par de l'ultraviolet, "lue" par de la lumière verte et "effacée" par de la lumière bleue. Cependant, ce type d'applications se heurte à deux problèmes considérables obtenir des temps de commutation très rapides et surtout rendre négligeable le taux de dégradation sur des milliards de cycles.

Ecrans de visualisation

C'est probablement l'un des domaines ou les photochromes et en particulier les spiropyrannes peuvent apporter le plus. Les propriétés utilisées dans ce type d'applications sont les mêmes que pour les procédés photographiques, mais l'emploi de produits dont les temps de décoloration spontanés sont plus courts donnent plus d'importance à la reversibilité. L'exemple classique permettant de fixer les idées est l'écran de télévision.

Les principaux avantages apportés par ces composés, par rapport aux techniques actuellement utilisées sont : haute résolution, persistance variable, possibilité de mémorisation ou d'effacement, contraste contrôlable, utilisation de plusieurs couleurs.

Plusieurs types d'écrans de visualisation ont ainsi été construits aussi bien monochromes que polychromes. Ils utilisent la lumière ultraviolette provenant d'un tube à rayons cathodique ou la lumière issue d'un laser.

La limitation actuelle de ces procédés réside dans la rapidité d'écriture, compte tenu du fait que l'image produite doit présenter un contraste suffisant pour être discernable. Les réalisations expérimentales actuelles atteignent les vitesses de 60 symboles par seconde environ, ce qui correspond au même ordre de grandeur que les écrans de télévision classiques. Les vitesses supérieures sont assujetties à la disponibilité de lasers ultraviolets.

Ces quelques exemples permettent d'apprécier les qualités recherchées pour un photochrome :

- rendements quantiques de transformation élevés ;
- variation de densité optique importante entre les deux états ;
- faible taux de dégradation ;
- cinétique de décoloration thermique bien déterminée en fonction des types d'applications envisagés;
- temps de commutation très faibles.

Les travaux pour optimiser ces caractéristiques se poursuivent activement et certaines possibilités nouvelles apparaissent. Ainsi on remarquera que les applications proposées font intervenir les composés photochromes à l'état pur, sans aucun additif. Or on sait actuellement que l'addition de sels métalliques permet de fixer les formes ouvertes des spiropyrannes. Les phénomènes de sensibilisation par des composés fluorescents donnent des résultats intéressants. Les études de photochromes absorbés sur gel de silice conduisent à des observations prometteuses. Il existe également des procédés de photomultiplication, de dopage, et probablement bien d'autres quoique la discrétion soit de rigueur dans ces domaines.

(1) G.H. BROWN
Techniques of chemistry Vol. 3 A. WEISSBERGER WILEY Interscience 1971

(2) W.C. MYERS
"PCMI Technologie and potential applications"
The N.C.R. Co HAWTHORNE 1964 p. 9

(3) Y. HIRSHBERG
J. amer. chem. Soc. 1956, 78, 2304

"Vu et permis d'imprimer"

Marseille, le 13 Juin 1972

F. BOREL

Président de l'Université de Provence